

N° d'ordre : 851

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Robert MARTIN

INGÉNIEUR C. N. A. M.

1^{re} THÈSE. — “ÉTUDES SUR LA RÉACTION DE FRIES”.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Mars 1964 devant la Commission d'examen

MM. KIRRMANN.. *Président*

QUELET }
DUBOIS..... } *Examineurs*

PANTIN

P. MATON - IMPRIMEUR

3, Quai de l'Ourcq

1964

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Robert MARTIN

INGÉNIEUR C. N. A. M.

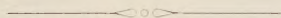
1^{re} THÈSE. — "ÉTUDES SUR LA RÉACTION DE FRIES".

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Mars 1964 devant la Commission d'examen

MM. KIRRMANN.. *Président*

QUELET }
DUBOIS } *Examineurs*

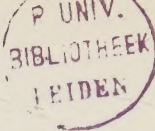


PANTIN

P. MATON - IMPRIMEUR

3, Quai de l'Ourcq

1964



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY

JULIA G.....T Analyse supérieure et algèbre supérieure.
PRENANT.....T Anatomie et Histologie comparée.
GRASSÉ.....T Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....T Chimie organique.
WYART.....T Minéralo. et Cristal.
TEISSIER.....T Zoologie.
MANGENOT.....T Biol. Végét. (Orsay).
AUGER.....T Physique quantique et relativité.
MONNIER.....T Physiologie générale.
PIVETEAU.....T Paléontologie.
ROCARD.....T Physique (E.N.S.).
CARTAN.....T Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE.....T Chimie générale.
FAVARD.....T Géométrie supérieure.
COULOMB.....T Physique du globe.
Mlle COUSIN.....T Biol. animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN.....T Chimie minérale.
DRACH.....T Zoologie.
KASTLER.....T Physique (E.N.S.).
EPHRAÏM.....T Génétique.
RIVIÈRE.....T Géol. (S.P.C.N.) et Sédimentologie (Orsay).
GAUTHERET.....T Biologie Vég. (P.C.B.).
LUCAS R.....T Recherches Physiques.
THOMAS A.....T Biologie cellulaire.
ARNULF.....T Optique appliquée.
MORAND.....T Physique Enseignement.
SOLEILLET.....T Physique (P.B.C.).
FORTIER.....T Mécanique Exp. des Fluides.
PETIT.....T Biologie maritime.
QUENEY.....T Météor. et dynamique atmosphérique.
GALLIEN.....T Embryologie.
EICHORN.....T Botanique.
DE CUGNAC.....T Biologie Vég. (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS.....T Chimie Physique.
THELLIER.....T Physique du globe.
L'HÉRITIER.....T Biol. générale (Orsay).
GRIVET.....T Radioélectricité (Orsay).
PONCIN.....T Mécanique générale.
DUBREIL.....T Arith. et Théorie des Nombres.
QUELET.....T Chimie organique.
CAGNIARD.....T Géophysique appliquée.
CHAMPETIER.....T Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER.....T Micropaléontologie.
JUNG.....T Géologie.
TRILLAT.....T Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN.....T Chimie organ. et struc.
JACQUINOT.....T Spectroscopie et Phys. céleste (Orsay).
VASSY.....T Physique de l'Atmosphère.
DESTOUCHES.....T Théories Physiques.
AMIEL.....T Chimie générale.
HOCART.....T Minéralo. et Cristallog.
MATHIEU J.-P.....T Physique Optique.
COUTEAUX.....T Cytologie.
MAY.....T Zoologie (Orsay).
CHOQUET.....T Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN.....T Biologie végét. marine.
GUINIER.....T Physique des Solides (Orsay).
JOST.....T Physiologie comparée.
FORTET.....T Calcul des Probabilités et Phys. mathémat.
SCHWARTZ.....T Calcul diff. et Intégral.
CHOUARD.....T Physiologie végétale.
MALAVARD.....T Aviation (Tech. Aéron.).
BRELOT.....T Calcul diff. et Intégral.
NORMANT.....T Synthèse organique.
BENARD.....T Chimie minérale.
BUVAT.....T Botanique (E.N.S.).

DUGUE.....T Statistiques Mathématiques.
SOULAIRAC.....T Psychophysiologie.
ULRICH.....T Physiol. Vég. Appliq.
MARÉCHAL.....T Optique théor. et Appli.
KIRHMANN.....T Théories chimiques
CHAPEAUX.....T Botanique.
Mlle LE BRETON.....T Physiol. de la Nutrition.
LELONG.....T Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS.....T Anatomie et Hist. Compar.
EHRSMANN.....T Topologie Algébrique.
FRANCON.....T Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUX.....T Géographie Phys. et Géol.
GODEMENT.....T Mathématiques (M.G.P.).
PISOT.....T Tech. Math. de la Phys.
ROCH.....T Géologie.
SCHATZMANN.....T Astrophysique.
TERMIER.....T Géologie générale.
ZAMANSKY.....T Mathématiques générales.
LENNUIER.....T Physique (M.G.P.).
RIZET.....T Génétique (Orsay).
ROUTHIER.....T Géologie appliquée.
Mlle TONNELAT.....T Physique théorique.
DIXMIER.....T Mathématiques (M.P.C.).
SOUGHAY.....T Chimie générale.
AIGRAIN.....T Electrotechnique générale.
BRUSSET.....T Chimie systématique.
LEVY M.....T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mlle CHAIX.....T Chimie biologique.
Mlle HUREL-PY.....T Biologie végét. (P.C.B.).
PIAUX.....T Chimie (M.P.C.).
BRUN.....T Mécanique théorique des fluides.
LEDERER.....T Chimie biolog. (Orsay).
Mlle DUBREIL.....T Mathématiques (Agrég.).
Mlle LELONG.....T Mathématiques II (E.N.S.).
BELLAIER.....T Géologie (S.P.C.N.).
COTTE.....T Physique électricité.
DUBOIS J.-E.....T Chimie organique.
LAMOTTE.....T Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A.....T Chimie minérale (Orsay).
OLMER.....T Energétique générale.
ROUAULT.....T Electricité (Orsay).
GAUTHIER.....T Mécanique appliquée.
BARCHIEWITZ.....T Chimie Physique.
BROSSEL.....T Physique atomique.
BUSIER.....T Physiologie comparée.
CAMUS.....T Physiologie Vég. (Orsay).
CASTAING.....T Physique II Thermo (Orsay).
CURIEN.....T Minéralo. et Cristallog.
MOYSE.....T Physiol. Végét. (Orsay).
NOIROT.....T Evolution des Etres Org.
PANNETIER.....T Chimie générale.
POSSOMPES.....T Zoologie.
PULLMANN.....T Chimie quantique.
TEILLAC.....T Physique Nucl. et Radioactivité (Orsay).
TONNELAT.....T Biol. Physico-chim. (Orsay).
VILLE.....T Econométrie.
WILLEMART.....T Chimie P.C.B.
DODE.....T Chimie (Orsay).
FREYMAN.....T Recherches Physiques.
GUINOCHE.....T Biol. Vég. S.P.C.N. (Orsay).
ROLLET.....T Chimie minérale.
Mlle JOSIEN.....T Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY.....T Géométrie algèbre et théorie des groupes.
ARNOULT.....T Electronique (Orsay).
CHAPELLE.....T Physique I (Orsay).
DELANGE.....T Mathématiques I (Orsay).
DENY.....T Mathématique Génér. (Orsay).
GERMAIN.....T Mécanique théor. des fluides.
LUCAS G.....T Géologie.
ALLARD.....T Chimie Physique.

BERTHELOT.....T	Phys. des particules Fondamentales (Orsay).	OLIVIER.....	Anthropologie.
BRICARD.....T	Météor. et Physique de l'Atmosphère.	NOZERAN.....T	Botanique II (Orsay).
Mme ALBE-FES-SARDT	Psycho-physiol.	BLANC-LAPIERRE T	Phys. E.N.S. (Orsay).
FRIEDEL.....T	Physique des solides (Orsay).	CHEVAUGEON.....T	Botanique (Orsay).
JULIA M.....T	Etudes des Moléculaires complexes.	KAHAANE.....T	Mathématiques (Orsay).
LENDER.....T	Biol. Animale S.P.C.N. (Orsay).	SAMUEL.....T	Mathématiques E.N.S. féminines.
MAGAT.....T	Physico-Chimie des radioéléments.	KOURGANOFF.....T	Astronomie (Orsay).
Melle QUINTIN...T	Electrochimie.	THIRY.....T	Mécanique céleste.
MONOD.....T	Chimie du métabolisme.	ABELES.....	Physique S.P.C.N.
BERNOIT.....T	Physiol. animale (Orsay).	AMAT.....T	Physique P.C.B.
DE POSSEL.....T	Analyse numérique.	AUBOIN.....	Géologie.
CHARLOT.....T	Chimie analytique.	Mme BENOIT-GUEUTAL.....T	Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay).
LEMEE.....T	Ecologie Vég. (Orsay).	BOUGIS.....	Biologie marine (Villefranche sur-Mer)
GUÉRIN.....T	Chimie M.P.C. (Orsay).	BRUHAT.....T	Mathématiques M.P.C.
CHATELET M.....T	Chimie P.C.B.	BRUNN.....T	Géologie historique (Orsay).
JEAN.....T	Physique Nucléaire (Orsay).	CHABBAL.....T	Physique M.G.P. (Orsay).
MATTLER.....T	Physique S.P.C.N.	DEHEUVELS.....T	Mathématique Propé.
BERGERARD.....T	Zoologie (Orsay).	D'ESPAGNAT.....T	Physique Théorique (Orsay).
BERTEIN.....T	Electronique (Orsay).	FURON.....T	Géologie S.P.C.N.
BOUSSIÈRES.....T	Radiochimie.	Mme GANS.....T	Génétique.
Mme COUTURE...T	Thermo et Méca. Physique	GENEVES.....	Biologie végétale P.C.B.
ELLENBERGER...T	Géologie des grandes régions du globe.	GUILBERT.....	Physique (C.S.U. Orléans).
FRANC.....T	Biologie animale P.C.B.	HUPE.....T	Pétrographie.
SCHNELL.....	Botanique tropicale.	HOLLANDE.....T	Biologie générale.
STOLKOWSKI...T	Physiologie végétale.	LIONS.....	Analyse numérique.
ACHER.....T	Chimie Biologique.	MAITTE.....T	Chimie P.C.B.
BAUDOUIN.....	Biologie animale P.C.B.	MEYER.....	Physique propédeutique.
BEAUMONT.....	Biologie animale S.P.C.N.	NICOLAS.....	Géologie appliquée.
BLAMONT.....T	Géophysique-ionosphère.	PANIGEL.....	Biologie générale.
BOURREAU.....T	Botanique.	RAVIER.....	Pétrographie.
CURIE D.....	Physique M.G.P.	ROSEAU.....T	Mécan. théor. des fluides.
DURAND-DELGA..T	Géologie.	ROUBINE.....T	Electronique.
FREON.....T	Chimie organique (Orsay).	SILBER.....T	Chimie P.C.B.
HELLER.....T	Physiologie végétale.	UEBERSFELD...T	Electronique.
TORTRAT.....T	Calcul des Probabilités	YVON.....T	Théories Physiques.
CAILLEUX.....T	Géologie (S.P.C.N.).	HERVÉ.....T	Mathématiques.
MAGNAN.....T	Physique S.P.C.N.	NERON.....T	Mathématique M.P.C. (Orsay).
DAUDEL.....T	Mécanique ondulatoire appli. à la chimie théor. et à la Phys. Nucléaire.	Mme PECKER-WIMEL.....T	Astrophysique.
Mlle FOURCROY...Mme CHOQUET-BRUHAT.....T	Biologie végét. S.P.C.N.	BALKANSKY.....	Physique M.P.C.
Mlle VEIL.....T	Mécan. Analytique et Méca-céleste.	LE CORRE.....T	Electricité.
LWOFF.....T	Physiologie générale.	DELCROIX.....T	Physique théorique (Orsay).
SIESTRUNCK...T	Microbiologie.	GOURDIN.....	Phys. Théor. des Hautes-Energies (Orsay).
LACOMBE.....T	Mécan. Phys. et Expérim.	LEHMANN.....T	Phys. Exp. des Hautes-Energies (Orsay).
BROCHARD.....T	Métallurgie des métaux Nucléaires (Orsay).	NATAF.....T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
CABANNES.....T	Physique P.C.B. (Orsay).	ECHALIER.....	Biologie animale P.C.B.
LESIEUR.....T	Mécanique générale.	BARRAUD.....	Physiologie cellulaire.
MAZET.....T	Mathématiques I (Orsay).	LIORÉ.....	Physiologie végét. (Orsay).
CAIRE.....	Mécan. générale (Orsay).	DARS.....	Géologie struc. et Géol. appliquée.
COMOLET.....T	Géographie phys. et Géol. Dynamique.	CAMEFORT.....T	Botanique (agrégation).
CORABEUF.....T	Mécanique des Fluides.	VICHNIEWSKY...T	Mécanique industrielle.
DELLOUE.....	Physiol. animale (Orsay).	BLAQUIÈRE.....	Electronique (Orsay).
GORENFLOT.....	Physique de l'exosphère.	ARNOUS.....T	Physique théorique.
HOUILLOIN.....	Botanique II (Orsay).	TATIBOUET.....	Chimie (C.S.U. Orléans).
JULLIEN J.....	Biologie animale P.C.B.	MALLIAVIN.....T	Mathématique propé. (Orsay)
MALGRANGE.....T	Chimie S.P.C.N. (Orsay).	GAUDEMAR.....	Chimie Propé.
	Technique Math. de la Physique (Orsay).	PÉREZ Y JORBA ..	Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay).
		DAVID.....T	Chimie (Agrég. Orsay).
		BROUSSE.....T	Mécanique théorique.

Le Secrétaire Général R. POULLAIN



A MON ÉPOUSE

A MA MÈRE

AVANT - PROPOS

Ayant eu à préparer au laboratoire le propionyl-2 phénol, puis à réaliser sa préparation sur le plan industriel, nous avons examiné les différentes possibilités offertes par la littérature pour mener cette étude à son terme.

Nous avons adopté la réaction de FRIES, bien qu'elle nécessite deux stades. Elle est de réalisation simple et conduit au propionyl-2 phénol avec de bons rendements et dans un grand état de pureté.

Avant de commencer mon exposé, je tiens à remercier en tout premier lieu Monsieur le Professeur KIRRMANN, Directeur-Adjoint de l'Ecole Normale Supérieure qui, malgré ses nombreuses activités, m'a accueilli parmi ses élèves, me faisant bénéficier de ses précieuses observations et aujourd'hui le très grand honneur de présider ce jury de thèse, honneur auquel je suis très sensible.

Il m'est un autre devoir agréable à remplir, celui de rendre hommage à Monsieur KRAUSZ, Chef de Service à la SOCIÉTÉ ALCA-SYNTÈSE, pour avoir guidé mes pas et suivi mon travail sans relâche, toujours avec bienveillance.

Je remercie également de tout cœur Messieurs BARBIER et LE PORS, Directeurs de la SOCIÉTÉ P.C.A.S., qui m'ont permis, en mettant à ma disposition leurs laboratoires et les moyens matériels nécessaires, de réaliser ce travail.

Je les remercie également pour l'accueil chaleureux et amical qu'ils m'accordent à chacun de mes passages dans leur société, et je tiens à leur témoigner ici toute ma reconnaissance.

Je remercie Messieurs les Professeurs QUELET et DUBOIS, Professeurs à la Faculté des Sciences de Paris, d'avoir bien voulu accepter de siéger à ce jury.

Je remercie Monsieur POITOU, Directeur des Usines COMAR et ALCASYNTHÈSE et Mademoiselle MICHEL, mon Chef de Service, pour les facilités qu'ils m'ont accordées pour la préparation de cette thèse.

Je remercie Messieurs RAVEUX, BRIOT et BETOUX pour leur contribution analytique.

Je remercie Messieurs MARTIN Jean et MARTIN Lucien pour leur contribution mathématique.

Table des Matières

PARTIE THÉORIQUE

1 ^o Généralités sur la réaction de FRIES	Page 1
2 ^o Exposé des résultats :	
A - Influence des réactifs	Page 4
B - Stabilité des produits obtenus	Page 11
3 ^o Propriétés des produits obtenus	Page 15
4 ^o Etude spectrale des produits obtenus	Page 19

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Conclusions	Page 61
Liste des produits nouveaux	Page 62

PARTIE THÉORIQUE

1° — GÉNÉRALITÉS SUR LA RÉACTION DE FRIES

Ainsi que **FRIES** l'a observé en 1908 (1), les esters des phénols se transforment sous l'influence des acides aprotioniques en un mélange de cétones-phénols ortho et para.

L'intérêt de cette transposition, de réalisation très simple, réside non seulement dans les cétones-phénols formées, souvent avec d'excellents rendements, mais encore dans les dérivés auxquels celles-ci peuvent conduire. Il est possible en particulier d'accéder à des phénols alcoylés par réduction de la fonction cétone en groupement — CH_2 —.

Certains auteurs considèrent la réaction de **FRIES** comme un vrai réarrangement intramoléculaire dans lequel le groupe acyle se transpose directement de l'atome d'oxygène à un atome de carbone du noyau. Il semble cependant qu'elle réponde à un processus électrophile (2) probablement intermoléculaire (3).

Dans un premier stade, il s'établit un complexe de coordination entre l'acide aprotionique et l'ester. Par chauffage, ce dernier se scinde en un reste phénoxy-aluminium et un carbocation. Le carbocation ainsi formé se dirige vers les positions ortho et para, la formation de dérivé méta étant très rare. (4), (5).

Nous avons réuni un certain nombre d'éléments nous permettant de dire que le mécanisme est intermoléculaire. L'extrême mobilité du groupe acyle notamment est un argument précieux en ce sens.

Il est établi que le groupe acyle peut devenir libre au cours de la réaction — **SKRAUP** et **POLLER** (6), en traitant un mélange d'acétate de méta-tolyle et de chlorure de méta-chloro benzoyl par le chlorure de zinc, obtiennent une benzophénone chlorée et du chlorure d'acétyle. A l'appui de cette expérience, citons encore la préparation de produits croisés obtenus en traitant un mélange de deux esters phénoliques par le chlorure d'aluminium (7). La mobilité du groupe acyle peut encore être mise en évidence dans la transposition des esters obtenus à partir des acides aromatiques et des phénols où on isole le céto-ester (3) (8).

On observe aussi l'acylation de composés aromatiques, tels que le toluène et l'anisole (9) ou le méta-crésol, introduits dans la transposition de **FRIES**. Ces réactions ont lieu avec de bons rendements. Enfin, on récupère aussi, dans certaines réactions de **FRIES**, des quantités notables de phénol résultant de la scission de l'ester et pouvant atteindre un taux de 50 % et plus.

DEWAR (10) fait remarquer que ce mécanisme n'explique pas le fait que la transposition de **FRIES** donne de meilleurs rendements que la réaction de **FRIEDEL** et **CRAFTS** ; si la scission de l'ester donnait du phénol et le carbocation $R-C^{\oplus}$, les deux réactions devraient avoir les mêmes rendements.



On peut opposer à cette remarque deux arguments :

1° — Il n'y a pas de règle générale permettant d'affirmer que le rendement de l'une de ces réactions est supérieur à l'autre. (**FRIEDEL - CRAFTS** et **FRIES**).

2° — Le réactif acylant, dans la transposition de **FRIES** est en quantité rigoureusement stoechiométrique et est disponible à l'état naissant.

Dans la méthode de **FRIEDEL** et **CRAFTS**, on prépare les cétones-phénols en mélangeant un chlorure d'acide avec un phénol et en ajoutant par petites portions, du chlorure d'aluminium anhydre. Il se dégage l'hydracide. Bien entendu, nous pouvons intervertir les facteurs et introduire, par exemple le chlorure d'acide lentement sur une suspension de Cl_3Al dans le phénol en solution dans le nitrobenzène ou le sulfure de carbone. Les résultats sont comparables.

SANDULESCO et **GIRARD** (11) d'une part, et **TORRES** et **AMARGOS** (12) d'autre part, opèrent différemment. Ils chauffent un mélange de phénol et de chlorure d'aluminium. Une molécule d'acide chlorhydrique est éliminée. Sur le produit obtenu, $C_6H_5OAlCl_2$, ils font réagir un chlorure d'acide. Ils obtiennent des rendements en cétones-phénols identiques à ceux obtenus par la transposition de **FRIES** (80-90 %) et (75 %), par cette acylation de **FRIEDEL** et **CRAFTS** d'un genre spécial, ce qui militerait en faveur de notre hypothèse.

La transposition de **FRIES** est une méthode indirecte d'acylation influencée par différents facteurs réunis par **BLATT** (13) dans un article d'ensemble.

La nature des produits formés dépend d'abord de la structure de l'ester et de la température. On peut toutefois, dans certains cas, modifier les résultats, en changeant la nature du catalyseur ou en utilisant un solvant.

En variant les différents facteurs, il est souvent possible de diriger le cours de la réaction et d'obtenir comme produit principal soit la cétone-phénol ortho ou bien l'isomère para.

Nous allons passer en revue ces différents facteurs et étudier leur incidence sur la transposition de **FRIES**.

LES CATALYSEURS

Le terme catalyseur ici est impropre. Il s'agit plutôt d'agent de réarrangement, car une molécule d'ester nécessite une molécule du catalyseur pour donner la réaction de **FRIES**. En fait, on en utilise un peu plus.

De nombreux catalyseurs ont été utilisés pour effectuer la réaction de **FRIES**. Le chlorure d'aluminium (14) est de beaucoup le plus employé.

Cl_4Ti (15) et Cl_4Sn manifestent une tendance marquée vers l'orientation ortho tandis que BF_3 (16) favorise la formation des composés para. Sont encore employés dans certains cas particuliers ZnCl_2 , HF (17) et les acides polyphosphoriques (18). Récemment, certains auteurs, **KOBSA** (19) **TAUB**, **KUO**, **SLATES** et **WENDLER** (20) **ANDERSON** et **REESE** (21) ont réalisé la transformation des esters phénoliques en cétones-phénols par irradiation UV des esters en solution alcoolique.

LES SOLVANTS

De nombreux solvants ont été employés par divers auteurs pour exécuter la réaction de **FRIES**. Parmi eux, citons le sulfure de carbone, le nitrobenzène, le dichloroéthane, le tétrachloroéthane, le monochlorobenzène, et l'éther de pétrole. Le nitro benzène paraît favorable à la formation de l'isomère para (22).

LA TEMPÉRATURE ET LA DURÉE DE LA RÉACTION

Il est délicat d'aborder cette étude sans tenir compte de la structure du phénol et surtout de la production du composé attendu.

En général, une basse température favorise la production de dérivés para. Un temps de réaction prolongé à une température inférieure à 50° accroît le rendement. Les conditions les plus favorables pour exécuter cette transposition de **FRIES** sont réunies dans l'emploi du nitrobenzène en opérant à 20° durant 24 heures, suivant **ROSENMUND** et **SCHNURR** (23) et surtout **NIEDERL** et ses collaborateurs. (24).

Cependant, l'élévation de la température favorise la réaction. Si la structure du phénol ne permet pas la formation d'ortho, parce que la position ortho est déjà occupée, la formation de para est quantitative.

Il faut noter que l'acylation directe des phénols par les complexes $\text{BF}_3\text{R-COOH}$ est quelquefois préférée à la transposition de **FRIES** pour la préparation de certains dérivés para. (25).

Les températures plus élevées favorisent la formation de l'isomère ortho dont la quantité approche dans certains cas la quantité théoriquement possible. L'abondance du dérivé ortho peut venir de la réaction de **FRIES** même, à haute température. Elle vient également de l'isomérisation du dérivé para formé, en présence du catalyseur. **SZEKERES** et **KARSAY** (26) en traitant l'acétate de phényle en solution dans l'éther de pétrole par le chlorure d'aluminium à $20-25^\circ$ durant 27 jours, obtiennent 80 % d'ACÉTYL-2PHÉNOL. A basse température, cette contradiction apparente est obtenue, il faut le dire, au cours d'essais très longs. De ce fait, on peut admettre que les phénomènes se soient déroulés de façon différente. Les conditions les plus favorables pour réaliser cette transposition de **FRIES** en vue de préparer le dérivé ortho sont d'opérer 10 minutes à 200° , en l'absence de solvant.

LA STRUCTURE DU PHÉNOL

L'influence d'autres substituants sur le noyau benzénique, sur le déroulement de la réaction de **FRIES**, est très importante.

La présence de groupes faiblement électropositifs (CH_3 , Cl) en position ortho à l'-OH favorisent la production de l'isomère acyl-4, même aux températures élevées (23).

En position méta, un de ces groupes favorise la formation de l'isomère acyl-6, même aux basses températures (27), deux de ces groupes en méta annulent toute formation du dérivé acyl-4 (28).

La présence d'un groupe orienteur en méta sur la partie aromatique de l'ester interfère dans la réaction de **FRIES**.

La réaction n'a pas lieu ou se produit avec un rendement négligeable si le reste phénolique porte les groupes nitro, benzoyle, acétyle, carboxyle (23) ou propionyle (29) en ortho ou en para à l'-OH. Un groupe nitro en méta permet à la réaction de **FRIES** d'avoir lieu avec un petit rendement. (30).

2° — EXPOSÉ DES RÉSULTATS

A — INFLUENCE DES RÉACTIFS

Nous avons effectué la réaction de **FRIES**, en l'absence de solvant, principalement sur les esters propioniques du phénol, des phénols mono substitués (crésols, chlorophénols), puis disubstitués (xylénols).

Nous avons comparé l'action catalytique du tétrachlorure de titane et du chlorure d'aluminium, en établissant, dans les tous cas, le rapport ortho sur para.

Les proportions des réactifs utilisées sont celles de d'**ANS** et **ZIMMER** (31) à savoir 1/3 de molécule d'ester pour 1/2 molécule de catalyseur.

La séparation des isomères ortho et para est aisément réalisée par entraînement, à la vapeur d'eau du dérivé ortho. La différence des points d'ébullition des deux isomères est également mise à profit pour effectuer cette séparation, les dérivés ortho ayant des points d'ébullition inférieurs à ceux des dérivés para. Nous utilisons aussi le fait que les dérivés ortho sont solubles dans l'hexane et le chlorure de méthylène, tandis que les para en général sont insolubles dans ces solvants.

PHÉNOL

Le propionate de phényle traité par le chlorure d'aluminium ou le tétrachlorure de titane à la température de 50°, produit des quantités identiques de PROPIONYL 2 PHÉNOL. La teneur en PROPIONYL 4 PHÉNOL obtenue à partir du Cl_3Al est bien supérieure à celle formée par le Cl_4Ti . Avec le tétrachlorure de titane, on observe à cette basse température, la présence d'un goudron important. La somme des deux cétones-phénols isomères atteint 90 % en utilisant le chlorure d'aluminium à 50°.

La transposition de **FRIES**, catalysée par Cl_3Al conduit à un rendement de 80 % en PROPIONYL 2 PHÉNOL, aux températures comprises entre 180° et 250°.

Un mélange équimoléculaire de propionate de phényle et de méta-crésol, traité par le chlorure d'aluminium à des températures comprises entre 165° et 200° conduit à un mélange des deux cétones-phénols ortho. Les rendements sont de l'ordre de 90 %. On peut admettre que le carbocation formé de l'ester s'est fixé sur le méta-crésol. Cette réaction apporte un élément nouveau en faveur du mécanisme intermoléculaire.

Conditions expérimentales	PROPIONYL-2 PHÉNOL %	MÉTHYL-3 PROPIONYL-6 PHÉNOL %
1 h à 165°	48,1	42,9
10 mn à 200°	50,2	42,4

Les résultats obtenus avec les esters du phénol seuls, peuvent être résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU 1

Ester mis en œuvre	Conditions expérimentales	Catalyseurs	Acyl-2 (ortho) %	Acyl-4 (para) %	rapport ortho para
Acétate de phényle	3 h à 50°	AlCl ₃	—	16	—
		BF ₃	—	—	—
	15 mn à 180°-200°	AlCl ₃	25	—	—
	6 jours à température ordinaire	AlCl ₃ TiCl ₄	18 27	21 1	0,857 27
Propionate de phényle		AlCl ₃	— 16	51 52	— 0,307
	3 h à 50°	BF ₃ Ti Cl ₄ Sn Cl ₄	— 15 24,5	46 22 10,2	— 0,681 2,413
	10 h à 50°	AlCl ₃ TiCl ₄	29,7 30	60,4 39	0,491 0,769
	15 mn à 120-135°	BF ₃	15	—	—
	15 mn à 180-200°	AlCl ₃ ZnCl ₂	78 10	— —	— —
	5 mn à 250°	AlCl ₃	76	—	—
	3 h à 50°	AlCl ₃ BF ₃	— —	52 35	— —
	15 mn à 180-200°	AlCl ₃	63	—	—

Ce tableau appelle quelques commentaires.

Nous avons examiné les trois premiers esters obtenus à partir des acides aliphatiques et du phénol. Nous les avons soumis aux conditions de la transposition de **FRIES**. L'acétate de phényle, ainsi traité, donne des rendements médiocres en cétones-phénols. Cependant, les deux acétyl-phénols isomères sont préparés par **ROSENMUND** et **SCHNURR** (23) avec des rendements de 70-75 %.

Le butyrate de phényle se comporte de la même façon que l'ester propionique, bien que le taux en isomère ortho obtenu soit légèrement plus bas.

Nous pouvons dire également que le tétrachlorure de titane et le chlorure stannique ne sont pas favorables pour la préparation des dérivés para. Le fluorure de bore n'est pas conseillé pour préparer les cétones-phénols ortho dans cette catégorie d'esters. Le chlorure de zinc ne convient pas dans la réalisation de ces transpositions.

Nous soulignons aussi la grande stabilité du propionyl-2 phénol. En effet, un chauffage à 250° en présence de Cl_3Al l'altère peu et on peut récupérer 80 % de la matière mise en œuvre.

PHÉNOLS MONOSUBSTITUÉS (crésols et chlorophénols)

1° Méthyle ou chlore en ortho par rapport à l'OH

Dans cette série d'essais, la formation de PROPIONYL-6 PHÉNOL est relativement faible (< 50 %).

En utilisant le chlorure d'aluminium dans la transposition de **FRIES** du propionate de CHLORO-2 PHÉNYLE, la température de 165° conduit à un rendement quantitatif en la cétone-phénol para.

2° Méthyle ou chlore en méta par rapport à l'OH

La structure de ces phénols est favorable à la formation des isomères ortho. La teneur en dérivé PROPIONYL-4 PHÉNOL n'est jamais supérieure à 20 % avec Cl_3Al ou Cl_4Ti . Ces deux catalyseurs élaborent les dérivés PROPIONYL-6 PHÉNOL avec des rendements supérieurs à 90 % à la température de 100°.

Dans le but de vérifier sa généralité, nous avons essayé d'effectuer la transposition de **FRIES** avec le formiate de méta-crésyle qui devrait conduire à des ALDÉHYDES-PHÉNOLS.

Nous avons pu constater qu'il y a effectivement formation d'aldéhydes-phénols, mais les rendements ne dépassèrent jamais 5 %. Ces composés, décelés dans l'infrarouge, ne purent être isolés que sous forme de leurs dinitro 2, 4 phényl-hydrazones.

Une grande variété de catalyseurs a été mise en œuvre pour effectuer la transposition des esters formiques. Dans ces réactions, on récupère surtout beaucoup de méta-crésol (60-80 %).

3° Méthyle ou chlore en para par rapport à l'OH

La transposition de **FRIES** des propionates conduit à des rendements supérieurs à 90 % en PROPIONYL-2 PHÉNOL en utilisant le chlorure d'aluminium, à la température de 165°.

Les résultats des transpositions des esters de phénols monosubstitués sont réunis dans le tableau n° 2.

TABLEAU 2

Ester mis en œuvre	Conditions expérimentales	Catalyseurs	Acyl-6 (ortho) %	Acyl-4 (para) %	rapport ortho para
Propionate d'ortho crésyle	3 h à 50°	AlCl ₃	16	55	0,290
		TiCl ₄	37,5	—	—
	1 h à 165°	AlCl ₃	38,2	—	—
			40,9 44	22,3 —	1,834 —
Propionate de méta crésyle	3 h à 50°	AlCl ₃	25	21	1,190
		TiCl ₄	42,1	2,6	16,192
		SnCl ₄	55,8	3,4	16,3
	7 h à 100°	AlCl ₃ TiCl ₄	71 95,7	12 —	5,916 —
Propionate de para crésyle	1 h à 165°	AlCl ₃	89	—	—
	3 h à 50°	AlCl ₃	54	—	—
			79,3	—	—
			82 88	— —	— —
Propionate d'ortho chloro phényle	3 h à 50°	AlCl ₃	—	48	—
		TiCl ₄	12,7	—	—
	7 h à 100°	AlCl ₃	—	62	—
		TiCl ₄	17,1	—	—
Propionate de méta-chloro-phényle	1 h à 165°	AlCl ₃	—	98	—
	3 h à 50°	AlCl ₃	54,8	19,1	2,869
		TiCl ₄	—	—	—
	2 h à 100°	AlCl ₃ TiCl ₄	92,1 75	1,3 —	70,846 —
Propionate de para chloro-phényle	1 h à 165°	AlCl ₃	72,3	—	—
	3 h à 50°	AlCl ₃	—	—	—
		TiCl ₄	59	—	—
	1 h à 165°	AlCl ₃	85	—	—
			94,6	—	—

Ce tableau appelle quelques commentaires.

Nous remarquons dans ces essais que la présence d'un méthyle ou d'un chlore en ortho par rapport à l'OH favorise la formation de l'isomère para. Ces mêmes substituants, en position méta par rapport à l'OH, favorisent la formation du dérivé ortho. Les taux de ces transpositions sont très bons (80 à 90 %).

Dans un ester $R - Ar - OCOR'$, le résultat de la transposition avec $TiCl_4$ donne peu ou pas de para acyle phénol.

Cette série d'essais souligne l'effet directeur ortho du $TiCl_4$. Cet effet se manifeste davantage encore avec l'emploi du $SnCl_4$. On pourrait peut-être attribuer ce phénomène à un effet électro statique ou de masse.

La transposition de **FRIES** des esters propioniques des phénols mono-substitués nous a permis de compléter la série des cétones-phénols monochlorées.

TABLEAU 3

TRANSPOSITION DE FRIES DU FORMIATE DE MÉTA-CRÉSYLE

Conditions expérimentales	Catalyseurs	Méta-crésol récupéré %	goudron %	Acyl-6 (ortho) %	Acyl-4 (para) %
8 jours à température ordinaire	$AlCl_3$	76,7	1,9	—	—
	BF_3	28,1	54,1	≤ 5	< 1
	$SnCl_4$	66,4	38,6	—	—
	$AlCl_3 + 20\%$ Cu_2Cl_2	72	4,1	—	—
3 h à 50°	$AlCl_3$	72,8	—	≤ 1	—
	$TiCl_4$	79,4	—	—	—
	$SnCl_4$	72,3	important	—	—
	$ZnCl_2$	85,3	2,8	—	—
3 h à 65°	$AlCl_3$	68,8	5	≤ 3	≤ 3
	$ZnCl_2$	29,8	55,7	—	—
	$AlCl_3 + 10\%$ Cu_2Cl_2	66,3	6,3	≤ 3	—
	$AlCl_3 + 20\%$ Cu_2Cl_2	58	7,2	≤ 3	—
2 h à 100°	$AlCl_3$	63,4	25,7	—	—
	$TiCl_4$	67,1	12,3	—	—
	$SnCl_4$	—	totalité	—	—

PHÉNOLS DISUBSTITUÉS (Xylénols)

Cette série d'expériences concerne les transpositions de **FRIES** des propionates des six xylénols isomères.

Ces réactions possèdent quelques points communs avec les précédentes :

1° — Elles soulignent particulièrement l'effet directeur ortho du tétrachlorure de titane (32).

2° — Elles montrent l'effet directeur du méthyle comme nous l'avons vu à l'occasion du propionate de méta-crésyle.

Par contre, ces transpositions de **FRIES**, ne donnent pratiquement pas de goudron aux températures inférieures ou égales à 200°. De ce fait, les rendements des réactions sont excellents.

L'ester du diméthyl-2, 3 phénol ne donne que 10 % de para cétophénol, en utilisant le chlorure d'aluminium à 50°. L'utilisation de conditions plus douces notamment l'emploi de nitrobenzène comme solvant, la température de 20° ne modifie pas ce résultat. Nous obtenons des rendements identiques supérieurs à 80 % en DIMÉTHYL-2,3 PROPIONYL-6 PHÉNOL en utilisant Cl_4Ti à 50° ou le Cl_3Al à 165°.

Le propionate de diméthyl 2,4 phényle donne davantage de DIMÉTHYL-2,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL avec Cl_4Ti à 100° (85 %) qu'en utilisant Cl_3Al à 165° (75 %).

Le propionate de diméthyl-2,5 phényle se comporte d'une façon singulière. En effectuant les transpositions de **FRIES** en l'absence de solvant, le rendement en DIMÉTHYL-2, 5 PROPIONYL-4 PHÉNOL ne dépasse pas 35 %.

En insistant on n'obtient pas les cétones ortho ou para escomptées, mais des dérivés résultant d'une transformation plus profonde. Les températures plus élevées conduisent à un isomère ortho dérivé du méta-xylénol-1, 3,4 (> 90 %), le DIMÉTHYL-2,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL. Il est également obtenu, comme nous le verrons plus loin, dans l'isomérisation sous l'effet du chlorure d'aluminium du dérivé para précédemment cité.

L'ester du diméthyl-2,6 phénol donne le DIMÉTHYL-2,6 PROPIONYL-4 PHÉNOL. Les quantités obtenues avec le chlorure d'aluminium augmentent avec l'élévation de la température. Le rendement atteint 60 % de la quantité théorique à 165°. Le tétrachlorure de titane donne de faibles rendements en dérivé para, avec un maximum de 20 %.

Le propionate de diméthyl-3,4 phényle avec les catalyseurs précités donne 90 % et plus de DIMÉTHYL-3,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL.

Le propionate du diméthyl -3,5 phényle donne exclusivement le dérivé ortho. L'emploi du nitrobenzène comme solvant ne change pas le déroulement de la réaction. Ce phénomène est peut être dû à l'empêchement stérique. Le tétrachlorure de titane produit davantage de DIMÉTHYL-3,5 PROPIONYL-2 PHÉNOL que le chlorure d'aluminium. Ce composé ortho est susceptible de s'isomériser en DIMÉTHYL-3,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL lorsqu'on utilise de plus grandes quantités de catalyseur comme nous le verrons plus loin.

Nos résultats sont consignés dans le tableau n° 4.

TABLEAU 4

Ester mis en œuvre	Conditions expérimentales	Catalyseurs	Acyl-6 (ortho) %	Acyl-4 (para) %	rapport ortho para
Acétate de diméthyl 2,3 phényle	3 h à 50°	AlCl ₃ TiCl ₄	34,7 41,4	11,9 4,6	2,9 8,9
	2 h à 100°	AlCl ₃ TiCl ₄	53,5 60,4	17,4 6,1	3 9,9
	1 h à 165°	AlCl ₃	79,9	—	—
	5 h à 20°	AlCl ₃ nitro-benzène	37,9	5,8	6,5
Propionate de diméthyl 2,3 phényle	66 h à 20°	AlCl ₃ nitro-benzène	51,3	6,4	8
	211 h 1/2 à 20°	AlCl ₃ nitro-benzène	53,7	2	26,8
	3 h à 50°	AlCl ₃ TiCl ₄	37,3 83,7	9,6 3	3,9 27,9
	2 h à 100°	AlCl ₃ TiCl ₄	55,7 82,1	7,9 3	7 27,4
	2 h à 165°	AlCl ₃	84,7	—	—
	3 h à 50°	AlCl ₃ TiCl ₄	22 ≤ 2	— —	— —
Propionate de diméthyl 2,4 phényle	7 h à 100°	AlCl ₃ TiCl ₄	63 83 86,4	— — —	— — —
	1 h à 165°	AlCl ₃	74	—	—
	3 h à 50°	AlCl ₃ TiCl ₄	— —	25,5 30,2	— —
Propionate de diméthyl 2,5 phényle	7 h à 100°	AlCl ₃	59,5	35,7	1,666
	1 h à 165°	AlCl ₃	92,1	—	—

TABLEAU 4 (SUITE)

Ester mis en œuvre	Conditions expérimentales	Catalyseurs	Acyl-6 (ortho) %	Acyl-4 (para) %	rapport ortho para
Propionate de diméthyl 2,6 phényle	44 h à 20°	AlCl ₃ nitro-benzène	—	41,1	—
	3 h à 50°	AlCl ₃ TiCl ₄	— —	35,4 < 1	— —
	10 h à 50°	AlCl ₃	—	55,5	—
	2 h à 100°	AlCl ₃ TiCl ₄	— —	34,8 19,7	— —
	1 h à 165°	AlCl ₃	—	58,6	—
Propionate de diméthyl 3,4 phényle	3 h à 50°	AlCl ₃ TiCl ₄	70,9 87,1	— —	— —
	2 h à 100°	AlCl ₃ TiCl ₄	90,2 90,8	— —	— —
	1 h à 165°	AlCl ₃	92,2	—	—
Propionate de diméthyl 3,5 phényle	3 h à 50°	AlCl ₃ TiCl ₄	61 79	— —	— —
	7 h à 100°	AlCl ₃ AlCl ₃ + nitro-benzène	58 27	— —	— —
	1 h à 165°	AlCl ₃	50	—	—
Propionate de bromo-4 diméthyl 3,5 phényle	2 h à 100°	AlCl ₃	79,1	—	—

B — STABILITÉ DES PRODUITS OBTENUS

L'abondance du dérivé ortho peut venir de la réaction de **FRIES** même, à haute température. Elle vient également de l'isomérisation du dérivé para formé, en présence du catalyseur (33).

La bibliographie offre effectivement quelques exemples de migration des groupements acyle vers la position ortho par rapport au -OH phénolique (23).

Les cétones-phénols para possèdent un groupe acyle particulièrement mobile. Ainsi, le méthyl-3 acétyl-4 phénol, traité par Cl₃Al (23) donne le méthyl-3 acétyl-6 phénol avec un excellent rendement ; soumis à l'action de SO₄H₂, il se transforme quantitativement en acétate de méthyle-3 phényle (23). C'est le seul exemple connu d'une réaction « **rétro-FRIES** ».

Le groupe acyle est susceptible de migrer, d'une façon intermoléculaire. En effet, un mélange équimoléculaire de parapropionyl phénol et de méta-crésol, traité par Cl_3Al , entre 180 et 200°, conduit à un mélange des deux cétones-phénols ortho. Le rendement est de 90 %. Le groupe acyle du dérivé para s'est fixé sur le méta-crésol. Cette réaction apporte un élément nouveau en faveur du mécanisme intermoléculaire.

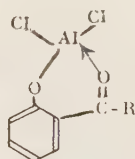
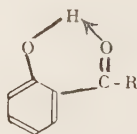
Conditions expérimentales	PROPIONYL-2 PHÉNOL %	MÉTHYL-3 PROPIONYL-6 PHÉNOL %
1 h à 180-200°	23,7	64,3

En étudiant systématiquement l'ortho et le parapropionylphénol ainsi que leurs dérivés chlorés, monométhylés et diméthylés dans le noyau benzénique nous avons pu constater la grande généralité de la migration du groupement $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$ - de para en ortho, alors que la réaction inverse ne se produit jamais.

Nous avons réalisé ces isomérisations sur des isomères purs, sans solvant, et nous nous sommes mis dans les conditions habituelles de la réaction de **FRIES** (31). C'est ainsi qu'à des températures variant de 165° à 200°, nous avons pu transformer le parapropionyl phénol en orthopropionyl phénol.

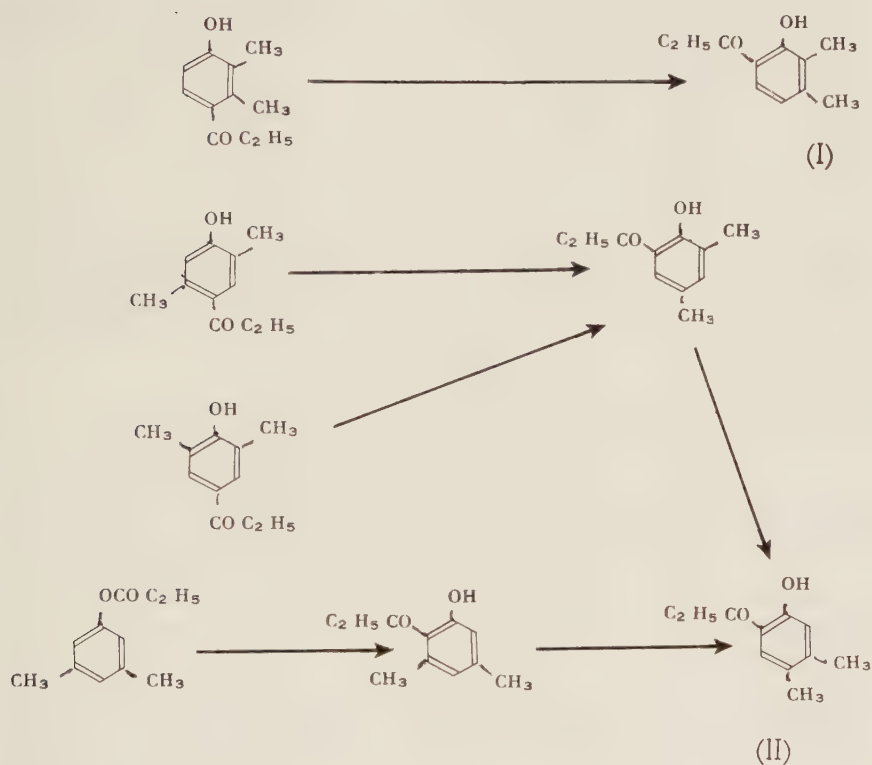
Le méthyl-2 propionyl-4 phénol, et le méthyl-3 propionyl-4 phénol conduisent respectivement au méthyl-2 propionyl-6 phénol et au méthyl-3 propionyl-6 phénol. De même, le chloro-2 propionyl -4 phénol, et le chloro -3 propionyl-4 phénol conduisent, après isomérisation respectivement au chloro-2 propionyl-6 phénol et au chloro-3 propionyl-6 phénol.

Les rendements d'isomérisation varient entre 30 et 70 %. Dans certains cas, vers 165°, on trouve du para inaltéré, mais vers 200°, il n'y a que l'ortho qui subsiste. Cette stabilité de l'isomère ortho est peut-être due à la formation d'un complexe interne très stable avec le catalyseur.



Ce phénomène se manifeste d'une façon encore plus frappante dans les cas des propionyl phénols qui portent deux groupements $-\text{CH}_3$ dans le noyau. Nous avons examiné systématiquement tous ces propionyl xylénols. Ici les phénomènes sont plus complexes. Le groupe acyle en para par rapport au $-\text{OH}$ migre en ortho. En outre, dans certains cas, un groupe méthyle peut migrer également comme l'ont déjà signalé **AUWERS** (27) (35) et **BADDELEY** (36).

Au cours de notre travail, il s'est révélé que dans ce groupe de composés les diméthyl ortho propionyl phénols les plus stables sont ceux qui portent les deux $-CH_3$ en ortho l'un par rapport à l'autre. Nos résultats peuvent être résumés par le schéma suivant :



Les composés (I) et (II) apparaissent comme les produits les plus stables de tout cet ensemble.

Le tableau 5 réunit les résultats de ces isomérisations.

TABLEAU N° 5

Isomère para mis en œuvre	Conditions expérimentales	Acyl-6 (ortho) °	Acyl-4 (para) récupéré %
Formyl-4 phénol	1 h à 60°	—	86,5
	1 h à 180-200°	goudron exclusivement	—
Propionyl-4 phénol	1 h à 165°	39,4	46,8
	1 h à 180-200°	55,3	—
n-Butyryl-4 phénol	1 h à 165°	32,9	31,7
Méthyl-2 propionyl 4 phénol	1 h à 180-200°	42,8	—
Méthyl-3 acétyl-4 phénol	haute température (23)	bon rendement	—
diméthyl 2,3 propionyl-4 phénol	1 h à 180-200°	58,8	—
diméthyl 2,5 propionyl 4 phénol	1 h à 180-200°	57,1 (diméthyl 2,4)	—
diméthyl 2,6 propionyl-4 phénol	1 h à 180-200°	9,9 (diméthyl 2,4)	21
Chloro 2 propionyl 4 phénol	1 h à 180-200°	23,5	1,6
Méthyl-2 benzoyl 4 phénol	180-190° (23)	bons rendements	—

TABLEAU N° 5 (SUITE)

Isomères ortho mis en œuvre	Conditions expérimentales	Isomères ortho obtenus	°
Propionyl-2 phénol	3 h à 50°	Propionyl-2 phénol	70,7
	1 h à 180-185°		83,2
Méthyl-2 Propionyl-6 phénol	1 h à 180-185°	Méthyl-2 Propionyl-6 phénol	55
Méthyl-3 propionyl-6 phénol	1 h à 180-185°	Méthyl-3 Propionyl-6 phénol	80,5

Méthyl-4 propionyl-6 phénol	1 h à 180-185°	Méthyl-4 Propionyl-6 phénol	83,4
Diméthyl-2,3 propionyl-6 phénol	1 h à 180-200°	Diméthyl-2,3 Propionyl-6 phénol	71
	1 1/2 h à 170°	Diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol	78,7
		Diméthyl-3,4 Propionyl-6 phénol	4,3
Diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol	1 h à 180-200°	Diméthyl-2,4 Propionyl-6 phénol	25
		Diméthyl-3,4 Propionyl-6 phénol	20
		Méthyl-3 Propionyl-6 phénol	5
Diméthyl-3,4 Propionyl-6 phénol	1 h à 180-200°	Diméthyl-3,4 Propionyl-6 phénol	82,5
Diméthyl-3,5 Propionyl-6 phénol	plusieurs heures à 140-180° (36)	Diméthyl-3,4 Propionyl-6 phénol	100
	1 h à 180-200°		85

3° PROPRIÉTÉS DES PRODUITS OBTENUS

Les cétones-phénols que nous avons examinés se présentent soit sous la forme de liquides jaunes, limpides, de densités supérieures à l'unité, très réfringents ou bien sous la forme de solides blancs, toujours odorantes.

L'application de la formule de **LORENZ** aux cétones-phénols ortho liquides nous donne des réfractions moléculaires supérieures d'environ deux unités à celles obtenues par la somme des réfractions atomiques des éléments. Ces phénomènes peuvent se corroborer avec ceux qu'on observe avec un produit chélaté classique qui est l'aldéhyde salicylique. Les esters propioniques des phénols et les méthyl éthers des cétones-phénols ont une réfraction moléculaire normale. Les cétones-phénols para sont des solides blancs, cristallisés. On n'a pas pu déterminer leurs réfractions moléculaires.

Les points de fusion de ces dérivés para sont toujours supérieurs à ceux de leurs isomères ortho.

Les dérivés ortho donnent une coloration violette avec le chlorure ferrique que les para ne donnent pas.

L'examen des solubilités de ces composés est très intéressant. Les cétones-phénols ortho et para possèdent des solubilités très différentes. Les cétones-phénols ortho dérivées du phénol, des crésols et des xylénols, dont le groupe acyle est aliphatique, sont insolubles dans la soude normale à 20°. Les isomères para sont solubles dans ces conditions.

La bibliographie offre des observations analogues.

SANDULESCO et **GIRARD** (11) différencient les cétones-phénols ortho par leur insolubilité dans les alcalis dans lesquels les isomères para sont solubles. **MOLHO**, **BRUN** et **CARBONNIER** (37) signalent que l'ortho hydroxy propiophénone est difficilement soluble dans NaOH 5 %.

Seul, le **DIMÉTHYL-3,5 PROPIONYL-2 PHÉNOL** est soluble dans la soude normale à 20°. Il échappe à la règle générale. D'autres auteurs (38) relèvent des anomalies dans les propriétés d'une cétone-phénol ortho dérivant du méthaxylénol-1, 3, 5. Ce composé, le diméthyl-3,5 benzoyl-6 phénol présente un point de fusion, une apparence et des solubilités inhabituelles pour une ortho hydroxycétone. Il ne donne pas un test positif au chlorure ferrique. En dépit de ces faits, c'est indubitablement l'hydroxy-2 diméthyl-4, 6 benzophénone puisqu'il est converti en une coumarine.

Les cétones-phénols ortho possédant des atomes d'halogènes dans le noyau ou un groupement acyle aromatique sont solubles dans les alcalis dilués.

Toutes les cétones-phénols sont solubles dans l'éther et dans l'acétone, mais sont très peu solubles dans l'eau à 20°.

Les cétones-phénols ortho sont solubles dans le chlorure de méthylène et dans le cyclohexane. Elles sont également solubles dans l'hexane normal et dans l'éthanol à chaud. Cette propriété permet de les recristalliser aisément.

Les cétones-phénols para sont insolubles dans le chlorure de méthylène, l'hexane normal et le cyclohexane. Elles sont solubles dans les alcools méthylique et éthylique. On les recristallise généralement dans le benzène, l'alcool ou l'alcool dilué, certaines même dans de l'eau chaude, comme le **n-BUTYRYL-4 PHÉNOL**.

Dans le but de compléter l'étude des hydroxycétones aromatiques, nous avons préparé certains dérivés caractéristiques. Nous avons obtenu des dérivés bromés par fixation du brome sur le noyau benzénique. La fonction cétone est caractérisée par la formation des dinitro-2,4 phénylhydrazones. Les méthodes utilisées sont celles de **SHRINER**, **FUSON** et **CURTIN** (39).

A — Dérivés bromés

Cette méthode fixe un atome de brome sur toutes les positions ortho et para libres. Les composés obtenus sont des solides blancs, bien cristallisés. Nous remarquons que la bromuration des cétones-phénols para rend ces composés solubles dans le chlorure de méthylène. Les spectres UV des cétones-phénols para sont modifiés par bromuration, tandis que les spectres IR sont inchangés. L'examen des solubilités et des spectres d'absorption UV et IR des dérivés bromés nous procure de précieux arguments pour la constitution.

B — Dinitro-2,4 phényl hydrazones (2,4-DNPH)

Les 2,4-DNPH des cétones-phénols ortho sont oranges ; celles des para sont rouges. Ces dernières sont beaucoup plus solubles dans l'alcool que les dinitro-2,4 phényl hydrazones des ortho propionyl phénols.

La préparation de ces dérivés entraîne quelques remarques.

1° La vitesse de précipitation des 2,4-DNPH dans les conditions expérimentales décrites est indépendante de la position du groupement acyle sur le noyau benzénique par rapport à l'-OH. L'apparition des premiers cristaux nécessite moins d'une minute pour les cétones-phénols ortho et para.

2° La présence d'un groupement méthyle en ortho par rapport au groupement propionyle porte la vitesse de précipitation de la 2,4-DNPH entre 10 et 15 minutes. Elle abaisse aussi le rendement (10 à 35 % au lieu de 60-70 %). Un chlore en ortho au groupement propionyle annule toute formation de 2,4-DNPH. La même observation est faite lorsque le groupe acyle est vicinal. Ex : Chloro-3 propionyl-4 phénol et diméthyl-3,5 propionyl-2 phénol.

La chromatographie en couche mince de silice et de sulfate de calcium des 2,4-DNPH permet de distinguer deux groupes de cétones-phénols parmi celles préparées à partir du phénol, des crésols et des xylénols. En utilisant le benzène comme solvant de développement, nos observations sont les suivantes :

a) Les composés possédant un groupement -CH₃ en ortho de l'-OH ont un RF de 0,62-0,65.

b) Les composés ayant une position ortho libre ont un RF de 0,52-0,56.

Le tableau n° 6 rassemble les points de fusion des cétones-phénols, des dérivés bromés et des dinitro-2,4 phénylhydrazones.

TABLEAU N° 6

Liste des propionyl-phénols	Point de fusion °C	Point de fusion du dérivé bromé °C	Point de fusion de la 2,4-DNPH °C
Propionyl 2 phénol	12-13°	117-118°	189°
Propionyl 4 phénol	151°	115°	257-259°
Méthyl 2 propionyl 4 phénol	86°	97°	255-260°
Méthyl 2 propionyl 6 phénol	20-22°	69°	220-222°
Méthyl 3 propionyl 4 phénol	117-119°	97-98°	198-200°
Méthyl 3 propionyl 6 phénol	45-46°	105°	203°
Méthyl 4 propionyl 2 phénol	-10°	133°	221-222°
Chloro 2 propionyl 4 phénol	118-119°	121-122°	258-260°
Chloro 2 propionyl 6 phénol	43-44°	115°	263°
Chloro 3 propionyl 4 phénol	93°	80°	—
Chloro 3 propionyl 6 phénol	49-51°	87°	219°
Chloro 4 propionyl 2 phénol	57-58°	126-127°	239°
Diméthyl 2,3 propionyl 4 phénol	138°	69-70°	213-215°
Diméthyl 2,3 propionyl 6 phénol	44°	45°	233°
Diméthyl 2,4 propionyl 6 phénol	54°	—	230-231°
Diméthyl 2,5 propionyl 4 phénol	127°	77°	169°
Diméthyl 2,6 propionyl 4 phénol	108°	—	239-240°
Diméthyl 3,4 propionyl 6 phénol	60°	124-125°	213-214°
Diméthyl 3,5 propionyl 2 phénol	78°	104-105°	—

CHROMATOGRAPHIE EN COUCHE MINCE DES PRODUITS OBTENUS

Dans les isomérisations des cétones-phénols sous l'action du Cl_3Al , le mélange des ortho obtenus pose des problèmes de séparation assez délicats.

La chromatographie en couche mince de silice et de sulfate de calcium fournit une méthode intéressante pour l'examen de ces produits. L'identification des divers isomères est aisément observée dans la chromatographie en couche mince par comparaison avec des produits de référence.

Quelquefois, nous avons été amenés à bromer sur plaque la tache obtenue dans un premier développement. Nous réalisons ainsi, après cette bromuration, une chromatographie bidimensionnelle. Certains ortho, comme nous allons le voir, ont le même RF, mais leurs dérivés bromés sont facilement distingués.

RÉSULTATS

1° Généralités

Dans les ortho propionyl phénols étudiés, dérivant du phénol, et des crésols, nous pouvons reconnaître aisément le MÉTHYL-2 PROPIONYL-6 PHÉNOL. L'examen du chromatogramme montre que seul ce composé possède un RF différent de celui des autres. Nous notons que dans ce composé, les deux positions ortho de l'-OH sont occupées.

	PROPIONYL-2 PHÉNOL RF 0,31
	MÉTHYL-3 PROPIONYL-6 PHÉNOL RF 0,31
	MÉTHYL-4 PROPIONYL-6 PHÉNOL RF 0,32
	MÉTHYL-2 PROPIONYL-6 PHÉNOL RF 0,39

Dans les orthopropionyl xylénols, nous remarquons que la valeur du RF augmente avec la dispersion des substituants.

	DIMÉTHYL-2,3 PROPIONYL-6 PHÉNOL RF 0,56
	DIMÉTHYL-2,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL RF 0,45
	DIMÉTHYL-3,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL RF 0,32
	DIMÉTHYL-3,5 PROPIONYL-2 PHÉNOL RF 0,20

2. Interprétation d'un mélange d'ortho propionyl phénols

Ce mélange d'ortho est obtenu dans l'isomérisation du DIMÉTHYL-2,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL. On récupère une partie du produit initial, mais à côté le MÉTHYL-3 PROPIONYL-6 PHÉNOL et le DIMÉTHYL-3,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL se sont formés sous l'action du Cl_3Al .

Un premier développement sépare le produit récupéré des deux autres céto-phénols ortho formés.

tache n° 1	DIMÉTHYL-2,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL RF 0,45
tache n° 2	MÉTHYL-3 PROPIONYL-6 PHÉNOL RF 0,32
	DIMÉTHYL-3,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL

On brome la tache n°2.

Après séchage, faire pivoter la plaque d'un quart de tour sur elle-même de la gauche vers la droite. Effectuer un second développement dans les mêmes conditions que dans la première dimension. Par observation à la lampe de WOOD à 3650 Å les deux cétones-phénols ortho sont aisément séparées et identifiées par les dérivés bromés formés.

DIBROMO-2,4 MÉTHYL-3 PROPIONYL-6 PHÉNOL RF 0,52
BROMO-2 DIMÉTHYL-3,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL RF 0,39

L'expérience montre que le RF croît avec la quantité de brome dans la molécule.

4^e ETUDE SPECTRALE DES PRODUITS OBTENUS

Nous avons mesuré l'absorption dans l'IR et l'UV de toutes les hydroxycétones que nous avons préparées. Suivant que le groupe acyle est en ortho ou en para par rapport au -OH, on obtient des spectres très différents.

A — SPECTRES INFRAROUGES

Nous avons examiné plus particulièrement les bandes -OH et $>C=O$. Les ortho acyl phénols sont étudiés en solution dans le chlorure de méthylène ; les dérivés para dans la pyridine ou le dioxane. Tous nos produits ont été également examinés en pastille KBr.

La bromuration des cétones-phénols rend les dérivés para solubles dans le chlorure de méthylène ce qui nous a permis une comparaison spectrale plus directe entre les dérivés ortho et les dérivés para.

Les cétones-phénols para présentent une bande -OH vers 3450-3390 cm^{-1} et une bande $>C=O$ vers 1700-1680 cm^{-1} . Les ortho possèdent une bande $>C=O$ à 1655-1610 cm^{-1} (40).

Nous donnons pour chaque produit les bandes de substitution typiques dans le noyau benzénique.

Les spectres ont été déterminés avec un spectrophotomètre PERKIN-ELMER, type « Infracord ».

B — SPECTRES ULTRAVIOLETS

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet des phénols portant un groupe aldéhydique ou cétonique sur leurs noyaux ont fait l'objet de peu de travaux. Ces études se limitent aux aldéhydes hydroxy benzoïques et aux hydroxy acétophénones (41) et montrent la différence considérable qui existe entre les spectres des dérivés ortho et des dérivés para.

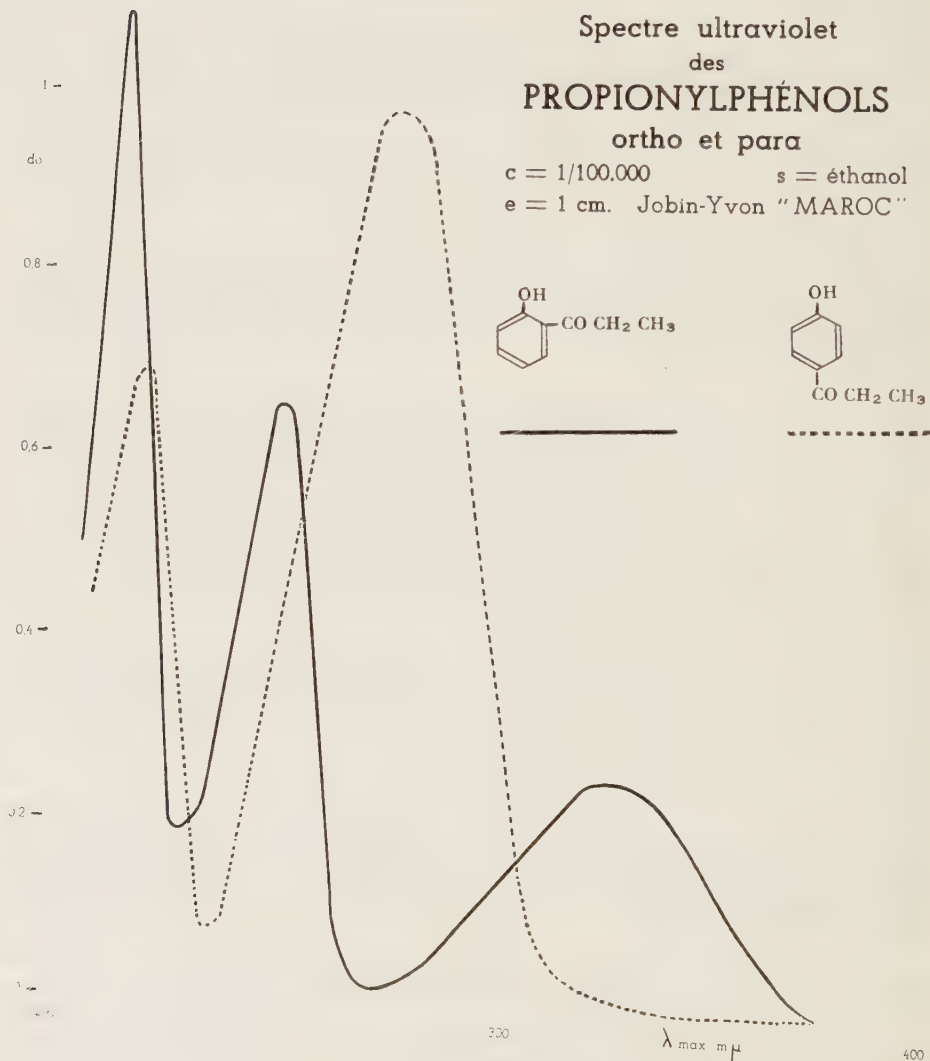
Au cours de ce travail, nous avons essayé de mettre à profit ces différences spectrales pour la détermination de la constitution des produits obtenus (figure n°1).

Les spectres ont été déterminés avec un spectrophotomètre JOBIN-YVON type « MAROC ». Les solvants utilisés étaient l'alcool éthylique et le cyclohexane.

Nous n'insisterons pas sur les bandes d'absorption autour de 2100-2200 Å, la loi de Beer-Lambert étant insuffisamment vérifiée dans cette région (42).

Tous les ortho propionyl phénols substitués dans le noyau benzénique donnent des spectres d'absorption bien caractéristiques et comparables entre eux.

Ces spectres présentent une bande forte autour de 2500 Å (bande qui est dédoublée dans le cyclohexane) et une bande plus faible vers 3300 Å. Ces deux bandes se retrouvent dans les mêmes régions dans d'autres produits à -OH chelaté, comme l'aldéhyde salicylique (41) et la tropolone (43).



Parmi nos produits ortho, seul le DIMÉTHYL-3,5 PROPIONYL-2 PHÉNOL forme exception à cette règle des deux bandes. Dans l'éthanol, la bande à 3300 Å est absente, et l'intensité de la bande vers 2500 Å est fortement diminuée. Dans le cyclohexane, par contre, ce cétone-phénol possède un spectre comparable à ceux des autres dérivés ortho à la seule différence près que sa bande vers 2500 Å ne présente pas de structure fine.

Les parapropionyl phénols n'ont pas de bande d'absorption vers 3300 Å. Par contre, leur spectre présente une forte bande entre 2700-2800 Å dans l'éthanol, bande qui est déplacée vers 2600 Å dans le cyclohexane.

Nos résultats peuvent être résumés dans les tableaux suivants :

ORTHOPROPIONYL PHÉNOLS /éthanol

Nom du composé	λ max. Å	ϵ	λ max. Å	ϵ
Propionyl 2 phénol	2 500	9 800	3 240	3 750
Méthyl 2 propionyl 6 phénol	2 560	10 350	3 310	3 600
Méthyl 3 propionyl 6 phénol	2 600	13 000	3 240	4 250
Méthyl 4 propionyl 6 phénol	2 540	9 700	3 360	3 800
Chloro 2 propionyl 6 phénol	2 540	9 400	3 290	3 750
Chloro 3 propionyl 6 phénol	2 570	13 650	3 180	4 700
Chloro 4 propionyl 6 phénol	2 470	7 100	3 350	3 600
Diméthyl 2,3 propionyl 6 phénol	2 640	13 700	3 320	3 900
Diméthyl 2,4 propionyl 6 phénol	2 590	10 350	3 440	3 800
Diméthyl 3,4 propionyl 6 phénol	2 610	12 900	3 340	4 300
Diméthyl 3,5 propionyl 2 phénol	2 570	4 150	—	—

Pour la bande 3300, on observe un effet bathochrome du méthyle en ortho, un peu plus fort en para, mais négligeable en méta. Pour le chlore, les effets sont plus faibles, au point que l'effet méta devient hypsochrome.

Pour la bande 2500 au contraire, c'est la position méta qui provoque le plus fort déplacement bathochrome. L'effet du chlore est à nouveau atténué et le changement de signe s'effectue en para.

ORTHOPROPIONYL PHÉNOLS

/cyclohexane

Nom du composé	λ max. Å	ϵ	λ max. Å	ϵ	λ max. Å	ϵ
Propionyl 2 phénol	2 490	9 700	2 550	9 200	3 270	4 200
Méthyl 2 propionyl 6 phénol	2 550	10 400	2 600	9 400	3 330	4 000
Méthyl 3 propionyl 6 phénol	2 560	12 600	2 630	12 600	3 250	4 700
Méthyl 4 propionyl 6 phénol	2 510	8 900	2 570	9 000	3 400	4 100
Chloro 2 propionyl 6 phénol	2 540	11 000	2 600	10 200	3 330	4 300
Chloro 3 propionyl 6 phénol	2 570	14 600	2 640	14 000	3 230	5 200
Chloro 4 propionyl 6 phénol	2 480	7 000	2 540	7 000	3 410	4 100
Diméthyl 2,3 propionyl 6 phénol	2 610	13 500	2 690	12 800	3 320	4 100
Diméthyl 2,4 propionyl 6 phénol	2 570	10 100	2 630	9 700	3 450	4 100
Diméthyl 3,4 propionyl 6 phénol	2 570	12 300	2 640	12 600	3 360	4 600
Diméthyl 3,5 propionyl 2 phénol	—	—	2 650	11 300	3 320	4 100

PARAPROPIONYL PHÉNOLS

éthanol

/cyclohexane

Nom du composé	λ max. Å	ϵ	λ max. Å	ϵ
Propionyl 4 phénol	2 760	14 700	2 580	13 400
Méthyl 2 propionyl 4 phénol	2 790	14 100	2 610	14 400
Méthyl 3 propionyl 4 phénol	2 710	13 450	2 590	11 400
Chloro 2 propionyl 4 phénol	2 700	13 900	2 590	13 500
Chloro 3 propionyl 4 phénol	2 690	10 250	2 540	9 400
Diméthyl 2,3 propionyl 4 phénol	2 740	10 600	2 590	11 000
Diméthyl 2,5 propionyl 4 phénol	2 740	12 300	2 600	12 500
Diméthyl 2,6 propionyl 4 phénol	2 800	13 350	2 640	14 300

Dans les parapropionyl phénols, les bandes uniques des dérivés méthylés se placent entre elles à peu près comme pour la bande à 3300, mais avec un décalage systématique vers les faibles longueurs d'onde, au point que l'effet devient le plus souvent hypsochrome.

Pour les dérivés diméthylés, les effets sont approximativement additifs.

La nature du groupement acyle aliphatique semble avoir très peu d'influence sur la position des bandes d'absorption. Il n'y a que l'intensité de ces bandes qui varie.

/éthanol	ORTHO				PARA	
	λ max. Å	ϵ	λ max. Å	ϵ	λ max. Å	ϵ
Acétyl phénol	2 525	10 900	3 240	3 300	2 750	14 300
Propionyl phénol	2 500	9 800	3 240	3 750	2 760	14 700
n-Butyryl phénol	2 520	10 350	3 250	3 950	2 770	16 100

Par contre, quand le groupement acyle est aromatique, les bandes d'absorption sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde. C'est le cas du méthyl 3 benzoyl 6 phénol (λ max 2720 et 3360 Å ϵ 14 800 et 5300) et du méthyl 3 benzoyl 4 phénol (2930 Å ϵ 9900) en solution dans l'éthanol.

La bromuration ne modifie pas l'allure générale des spectres UV des cétones-phénols ortho dans l'éthanol et le cyclohexane. Parmi nos produits ortho seul le DIBROMO-4,6 DIMÉTHYL-3,5 PROPIONYL-2 PHÉNOL s'écarte des autres. En effet, la bande à 2500 Å est absente, tandis qu'une bande apparaît à 2920 Å. Des modifications se présentent également dans l'infrarouge. On note l'apparition d'une bande -OH à 3450 cm⁻¹ et la bande > C = O est déplacée de 1625 cm⁻¹ à 1710 cm⁻¹, dans le chlorure de méthylène.

En examinant ces phénomènes spectraux, l'idée nous a effleuré que sa constitution ne serait peut-être pas un ortho, mais un para. Mais cette hypothèse s'est révélée inexacte comme nous le verrons par la suite.

Certaines para cétones-phénols, dont les deux positions ortho par rapport à l'-OH sont occupées par des atomes d'halogènes, possèdent, comme les cétones-phénols ortho, une bande d'absorption dans l'UV vers 3300 Å. Cependant, l'examen des spectres IR nous montre la présence des bandes normales à 1695 cm⁻¹ et 3450 cm⁻¹, communes aux parapropionyl phénols. Nos résultats peuvent être résumés dans le tableau suivant :

ORTHO PROPIONYL PHÉNOLS BROMÉS

/ éthanol

Nom du composé	λ max. Å	ϵ	λ max. Å	ϵ
Dibromo 4,6 propionyl 2 phénol	2 560	6 100	3 440	3 900
Méthyl 2 bromo 4 propionyl 6 phénol	2 550	7 500	3 430	3 600
Méthyl 3 dibromo 2,4 propionyl 6 phénol	2 640	9 000	3 420	4 000
Méthyl 4 bromo 2 propionyl 6 phénol	2 600	8 500	3 410	4 250
Chloro 2 bromo 4 propionyl 6 phénol	2 540	6 300	3 440	3 650
Chloro 3 dibromo 2,4 propionyl 6 phénol	2 630	9 900	3 410	4 250
Chloro 4 bromo 2 propionyl 6 phénol	2 570	6 200	3 430	4 200
Diméthyl 2,3 bromo 4 propionyl 6 phénol	2 630	11 000	3 410	3 600
Diméthyl 3,4 bromo 2 propionyl 6 phénol	2 670	11 700	3 390	4 300
Diméthyl 3,5 dibromo 4,6 propionyl 2 phénol	2 920	2 100	—	—
Diméthyl-3,5 bromo 4 propionyl 2 phénol	2 900	2 000	—	—

PARA PROPIONYL PHÉNOLS BROMÉS

/ éthanol

Nom du composé	λ max. Å	ϵ	λ max. Å	ϵ
Dibromo 2,6 propionyl 4 phénol	2 710	10 600	3 360	2 600
Méthyl 2 bromo 6 propionyl 4 phénol	2 740	12 400	—	—
Méthyl 3 dibromo 2,6 propionyl 4 phénol	2 670	7 900	3 300	1 800
Chloro 2 bromo 6 propionyl 4 phénol	2 720	10 400	3 350	3 550
Chloro 3 dibromo 2,6 propionyl 4 phénol	2 720	5 500	3 300	2 200
Diméthyl 2,3 bromo 6 propionyl 4 phénol	2 710	8 450	—	—
Diméthyl 2,5 bromo 6 propionyl 4 phénol	2 710	9 000	—	—

Comme nous pouvons constater, les spectres des dérivés ortho d'une part, et ceux des dérivés para de l'autre, conduisent à des ensembles cohérents, exception faite du DIMÉTHYL-3,5 PROPIONYL-2 PHÉNOL- du BROMO-4 DIMÉTHYL 3,5 PROPIONYL-2 PHÉNOL et du DIBROMO-4,6 DIMÉTHYL-3,5 PROPIONYL-2 PHÉNOL.

La transposition de **FRIES** du propionate de diméthyl -3,5 phényle conduit uniquement au DIMÉTHYL-3,5 PROPIONYL-2 PHÉNOL. C'est une cétone-phénol ortho très bien décrite dans la littérature (36). Ce composé, contrairement aux autres cétones-phénols ortho isomères, est soluble dans la soude à 5 %. On peut attribuer ce fait à une chélation moins prononcée. On voit apparaître aussi des anomalies spectrales dans l'UV en solution dans un solvant polaire comme l'éthanol. La bromuration de ce composé permet d'obtenir le DIBROMO-4,6 DIMÉTHYL-3,5 PROPIONYL-2 PHÉNOL. L'examen de certains spectres UV et IR de cette ortho hydroxycétone conduirait à lui attribuer une constitution para telle que :



En faveur de (1) nous citerons le spectre UV dans l'éthanol (λ max 2920 Å ϵ 2100), bien qu'une bande vers 3300 Å devrait apparaître puisque deux atomes d'halogènes occuperaient les positions ortho de l' -OH. Le spectre IR ferait admettre aussi la formule (1). Il présente des bandes à 3450 et 1710 cm^{-1} dans le chlorure de méthylène et à 1695 cm^{-1} dans le KBr. Le spectre UV dans le cyclohexane par contre imposerait la constitution (11) (λ max. 2750 et 3430 Å ϵ 3000 et 1100).

Nous avons essayé de construire les modèles moléculaires (MSM) en compact de (11). Nous n'y sommes pas arrivés.

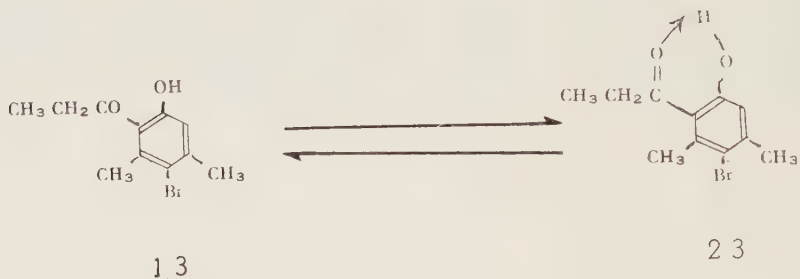
Par contre, le para (1) va sans difficulté quoique le groupement $> \text{C} - \text{O}$ ne puisse pas prendre une position coplanaire.

Nous avons été amenés à faire une détermination de la constitution.

Nous avons débromé partiellement la molécule par action du cuivre sur la solution du dibromo dans l'acide benzoïque fondu à 200° (44). Le brome en ortho de l' -OH est éliminé. Nous avons obtenu le BROMO-4 DIMÉTHYL-3,5 PROPIONYL-2 PHÉNOL. Afin de l'identifier ce composé est également préparé dans la transposition de **FRIES** du propionate de bromo-4 diméthyl-3,5 phényle.

Ce dérivé monobromé présente des spectres assez curieux.

Le spectre UV dans l'éthanol (λ max. 2900 Å ϵ 2000) appuie la structure para. Celui exécuté dans le cyclohexane serait plus favorable au dérivé ortho (λ max. 2640 et 3370 Å ϵ 8100 et 3300). Le spectre IR dans le chlorure de méthylène montre deux bandes $>C=O$ d'inégales intensités, à 1695 cm^{-1} (1/3) et 1640 cm^{-1} (2/3). Il faut attribuer ce phénomène à un équilibre entre la forme phénolique et la forme chélatée, suivant le schéma.



En faisant varier la polarité du solvant, nous obtenons le spectre correspondant à l'une ou l'autre des deux formes.

Ainsi dans le dioxane très polaire ainsi que dans le KBr apparaît une bande unique à 1695 cm^{-1} .

Dans le tétrachlorure de carbone, solvant très peu polaire nous obtenons une bande unique à 1640 cm^{-1} .

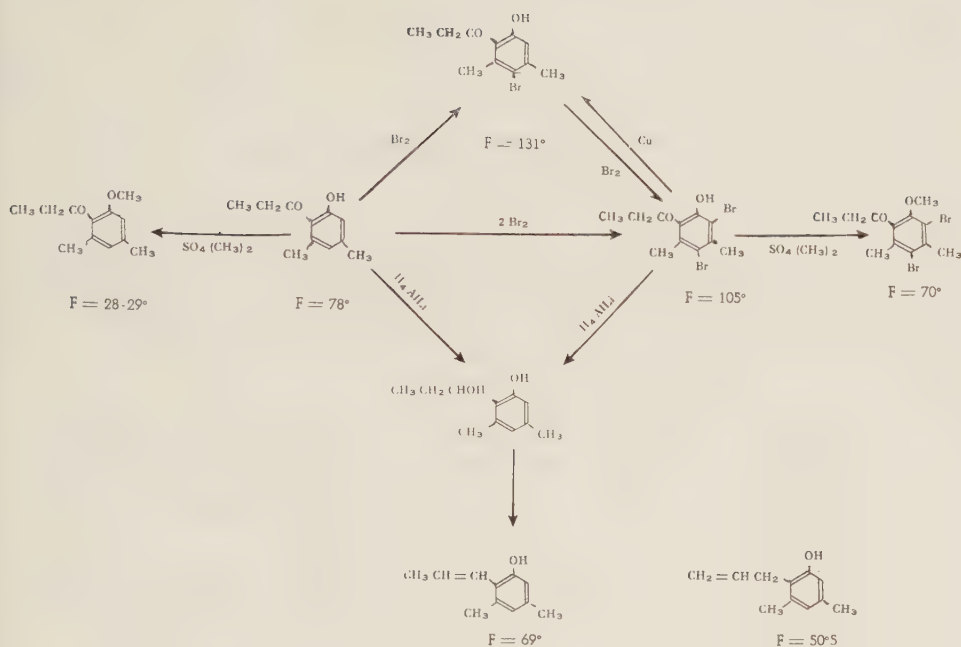
Le dérivé monobromé conduit aisément, par action du brome, au DIBROMO-2,4 DIMÉTHYL-3,5 PROPIONYL-6 PHÉNOL, obtenu déjà par voie directe.

Pour déterminer la constitution du dérivé dibromé, et vérifier principalement la position du groupement acyle par rapport à l'-OH, nous avons effectué une débromuration-réductive (45). Nous avons traité d'une part le DIMÉTHYL-3,5 PROPIONYL-6 PHÉNOL, et son dérivé dibromé de l'autre, en solution dans le tétrahydrofurane par H_4AlLi . Ces deux composés conduisent au DIMÉTHYL-3,5 PROPÉNYL-2 PHÉNOL, produit de déshydratation de l'alcool attendu (spectres IR superposables).

Son isomère allylique.

le DIMÉTHYL-3,5 ALLYL-2 PHÉNOL a été obtenu par transposition de CLAISEN (46).

Ces résultats peuvent être résumés dans le schéma suivant :



Les spectres UV des dinitro-2,4 phényl hydrazones

Ils sont déterminés dans l'éthanol. Ils présentent une bande forte entre 3600 et 3900 Å.

On constate l'effet bathochrome de l'atome de chlore. L'introduction dans le noyau d'un groupement $-\text{CH}_3$ en position méta par rapport à l' $-\text{OH}$ déplace l'absorption vers les petites longueurs d'ondes, dans les cétones-phénols para.

La méthylation de l'hydroxyle des cétones-phénols ortho produit un effet semblable.

Nos résultats peuvent être résumés dans le tableau suivant :

2,4 — dinitrophénylhydrazones des PROPIONYL PHÉNOLS / éthanol

Substituant du noyau benzénique	PROPIONYL 6 PHÉNOL		PROPIONYL 4 PHÉNOL	
	λ max. Å	ε	λ max. Å	ε
—	3 770	26 000	3 900	26 700
Méthyl 2	3 840	24 800	3 930	25 100
Méthyl 3	3 830	26 700	3 730	22 400
Méthyl 4	3 830	24 800	—	—
Chloro 2	3 750	25 100	3 850	27 700
Chloro 3	3 760	25 700	3 620	21 700
Chloro 4	3 750	23 700	—	—
Diméthyl 2,3	3 870	25 800	3 700	23 800
Diméthyl 2,4	3 880	24 800	—	—
Diméthyl 2,5	—	—	3 750	23 100
Diméthyl 2,6	—	—	3 920	24 900
Diméthyl 3,4	3 880	25 400	—	—

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A — PRÉPARATION des MATIÈRES PREMIÈRES

1 — ORIGINE des PHÉNOLS

2 — PRÉPARATION des ESTERS

B — TRANSPOSITION de FRIES

DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES

C — RÉACTIONS D'ISOMÉRIISATION DES PROPIONYL PHÉNOLS

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A — PRÉPARATION des MATIÈRES PREMIÈRES

1° Origine des phénols

Nos phénols sont soit ceux du commerce ou bien nous les avons préparés en partant des amines correspondantes. *

2° Préparation des esters

Nous avons expérimenté cinq méthodes pour estérifier les phénols :

- a) Chauffage au reflux du phénol et de l'anhydride d'acide. Cette méthode a été employée pour la préparation des acétate et propionate de phényle.
- b) Action du chlorure de thionyle sur une solution du phénol dans l'acide aliphatique (47). Ce procédé a été utilisé pour la préparation des acétate, propionate et n-butyrate de phényle, de crésyles et de chlorophényles.
- c) Action d'un chlorure d'acide sur un phénate alcalin. Cette méthode est appliquée avec succès dans la préparation des acétate et propionate des crésols et des xylénols.
- d) Action d'un chlorure d'acide sur un phénol en présence de pyridine. Cette technique convient particulièrement pour l'obtention des esters des chlorophénols. Elle permet aussi la préparation dans de bonnes conditions des propionates et benzoates des crésols, xylénols et bromo-xylénols.
- e) Action de l'oxychlorure de phosphore sur une solution de méta-crésol dans l'acide formique. Le formiate obtenu est purifié selon **AUGER** (48).

Tous ces esters sont obtenus avec des rendements supérieurs à 80 %. On contrôle la pureté dans l'infrarouge par l'absence de bande à 3450 cm-1. Les constantes que nous avons obtenues sont en bonne concordance avec celles citées dans la bibliographie.

* Nous remercions ici la Société de **PRODUITS CHIMIQUES** et **MATIÈRES COLORANTES** de **MULHOUSE** qui nous a remis gracieusement ces produits.

CONSTANTES PHYSIQUES DES ESTERS PRÉPARÉS

Nom de l'ester	Eb	F	d ₂₀	n ²⁰ _D	RMt	RMc
Acétate de phényle	194-7°	—	1,080	1,5022	37,2	37,2
Propionate de phényle	209-11°	14-5°	1,056	1,5015	41,9	41,8
n-butyrate de phényle	108-9°/15 mm	—	1,024	1,4925	46,5	46,4
Propionate d'ortho crésyle	112-4°/16-8mm	—	1,028	1,498	46,7	46,4
Formiate de méta-crésyle	90°5/16 mm	—	1,085	1,5115	37,6	37,7
Propionate de méta-crésyle	118-9°/20 mm	—	1,0286	1,499	46,8	46,4
Benzoate de méta-crésyle	313-4°	56°	—	—	—	—
Propionate de para-crésyle	113-5°/16 mm	—	1,018	1,495	47,0	46,4
Acétate d'ortho chloro phényle	111°/20 mm	—	1,207	1,515	42,6	42,1
Propionate d'ortho chloro phényle	117°/16-8 mm	—	1,176	1,5092	46,8	46,7
Propionate de méta chlorophényle	119°/16 mm	—	1,1756	1,512	47,1	46,7
Propionate de para chlorophényle	124°/17 mm	7° 5	1,182	1,5115	46,8	46,7
Acétate de diméthyl 2,3 phényle	116-7°/18 mm	—	1,0428	1,509	47,0	46,4
Propionate de diméthyl 2,3 phényle *	119-20°/11 mm	—	1,023	1,5055	51,7	51,1
Propionate de diméthyl 2,4 phényle	124-5°/17 mm	—	1,0104	1,497	51,5	51,1
Propionate de diméthyl 2,5 phényle	120-2°/13-5mm	—	1,0113	1,500	51,8	51,1
Propionate de diméthyl 2,6 phényle	116°/16 mm	—	1,0096	1,496	51,6	51,1
Propionate de diméthyl 3,4 phényle	122-4°/12 mm	—	1,0214	1,504	51,6	51,1
Propionate de diméthyl 3,5 phényle	125°/15 mm	—	1,005	1,497	51,6	51,1
Propionate de bromo 4 diméthyl 3,5 phényle *	163-4°/18-9mm	30°5	1,3582	1,5385	59,2	58,8

* Les composés marqués d'astérisques sont nouveaux.

B — TRANSPOSITIONS de FRIES

Nous décrivons une méthode-type de transposition de **FRIES** avec les deux catalyseurs AlCl_3 et TiCl_4 pour un même ester. Au cas où il y aurait des divergences par rapport à cette méthode, nous le marquerons pour chacun des produits.

Mode opératoire.

1/3 de mole d'ester est coulé en 30 minutes à la température ambiante sur 1/2 mole de catalyseur sous agitation. Il y a évolution d'acide chlorhydrique durant l'introduction. La réaction est exothermique. Les temps et températures des réactions étaient les suivants : 3 h à 50° , 2 h à 100° et 1 h à 165° . Après refroidissement, effectuer la décomposition du complexe avec 160 cm^3 d'acide chlorhydrique à 8 % (p/v). La réaction est assez violente avec Cl_3Al . Avec Cl_4Ti , il est nécessaire de chauffer entre 80 et 100° pour effectuer l'hydrolyse du complexe. Soumettre le résultat de l'hydrolyse à un entraînement à la vapeur d'eau. Le dérivé ortho est entraînable tandis que le dérivé para reste dans le ballon. On cesse l'entraînement quand le distillat ne donne plus de coloration violette avec le chlorure ferrique, c'est-à-dire quand il ne passe plus d'ortho acyl phénol.

1° LE PARA

Le para acyl phénol n'est pas entraîné. Il reste dans le ballon d'entraînement.

a — le para acyl phénol est isolé par filtration et subit le traitement base-acide. Ce produit sera recristallisé avant la détermination des constantes physiques.

b — Une faible quantité de para acyl phénol reste en solution dans l'eau contenue dans le ballon d'entraînement. Elle représente environ $0,175 \text{ g}$ du dérivé para, le volume de l'eau résiduelle étant maintenu constant à 500 cm^3 . La température était celle du laboratoire. Nous donnons ci-dessous, à titre d'exemple, la solubilité du parapropionyl phénol dans l'eau.

1 g de para dans 2896 cm^3 à 15°	(82)
1 g de para dans 30 cm^3 à 100°	

On sature la solution aqueuse de para acyl phénol au ClNa et on extrait le cétone-phénol para à l'éther.

2° L'ORTHO

L'ortho acyl phénol entraîné à la vapeur d'eau est lavé avec NaOH à 4 % à 20°C . On contrôle l'absence d'ortho acyl phénol dans le phénol isolé par dissolution dans la soude, par l'absence de bande $> \text{C} = \text{O}$ à 1640 cm^{-1} dans le spectre IR. Puis on distille l'ortho lavé à la soude.

a — *L'ortho acyl phénol est seul*

Le distillat est pesé. Bien entendu, les constantes physiques des produits seront déterminées sur l'ortho acyl phénol lavé, puis distillé quand il est liquide. On les déterminera sur les produits distillés recristallisés lorsqu'il s'agira de solides.

Les queues de distillation, quand leur spectre IR sera identique à celui du distillat, seront pesées et comptées en ortho. Elles représentent en général $0,3$ à $0,5 \text{ g}$.

b — L'ortho acyl phénol est mélangé avec de l'ester mis en œuvre qui n'a pas réagi.

On estimera l'ortho par la mesure de l'indice de réfraction du mélange distillé, en se reportant à une courbe étalon établie avec des mélanges synthétiques de produits purs.

Les queues de distillation, représentant de l'ortho acyl phénol pur, après examen du spectre IR seront pesées et comptées en ortho.

Les pourcentages des rendements ainsi que les rapports *ortho/para* sont donnés lors de l'exposé des résultats dans les tableaux.

Discussion sur la précision de la détermination du rapport *ortho/para*

1° L'ortho acyl phénol est seul : il n'y a pas récupération d'ester.

Nous appellerons K_1 le rapport *ortho/para*.

$$K_1 = \frac{PO + PO'}{Pp + C}$$

dans lequel

PO = poids d'ortho pesé

PO' = poids d'ortho restant dans les queues de distillation

Pp = poids de para pesé

C = poids de para dissous dans l'eau restant dans le ballon.

En appelant $\frac{\Delta K_1}{K_1}$ l'erreur relative commise sur le rapport $\frac{\text{ortho,}}{\text{para}}$

nous aurons :

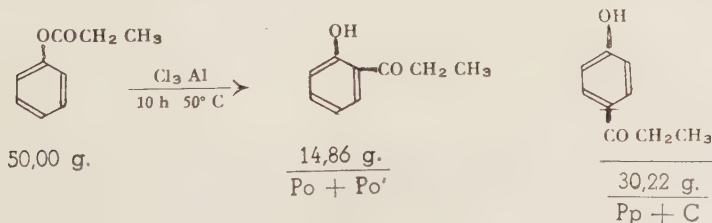
$$\frac{\Delta K_1}{K_1} = \pm \left| \frac{\Delta (Po + Po')}{Po + Po'} + \frac{\Delta (Pp + c)}{Pp + c} \right|$$

si $\Delta Po = \Delta Po' = \Delta Pp = \Delta c = a$

$$\frac{\Delta K_1}{K_1} = \pm \left| \frac{2 a}{Po + Po'} + \frac{2 a}{Pp + c} \right|$$

$$\frac{\Delta K_1}{K_1} = \pm 2 a \left| \frac{1}{Po + Po'} + \frac{1}{Pp + c} \right|$$

Application numérique



On utilise, pour effectuer les pesées, une balance de sensibilité 10 mg donc
 $a = 0,01$ g.

$$K_1 = \frac{14,86}{30,22} = 0,491$$

$$\frac{\Delta K_1}{K_1} = \pm 2 \times 0,01 \left| \frac{1}{14,86} + \frac{1}{30,22} \right|$$

$$\frac{\Delta K_1}{K_1} = \pm 0,002004$$

$$\text{erreur relative } \% = \pm 0,2$$

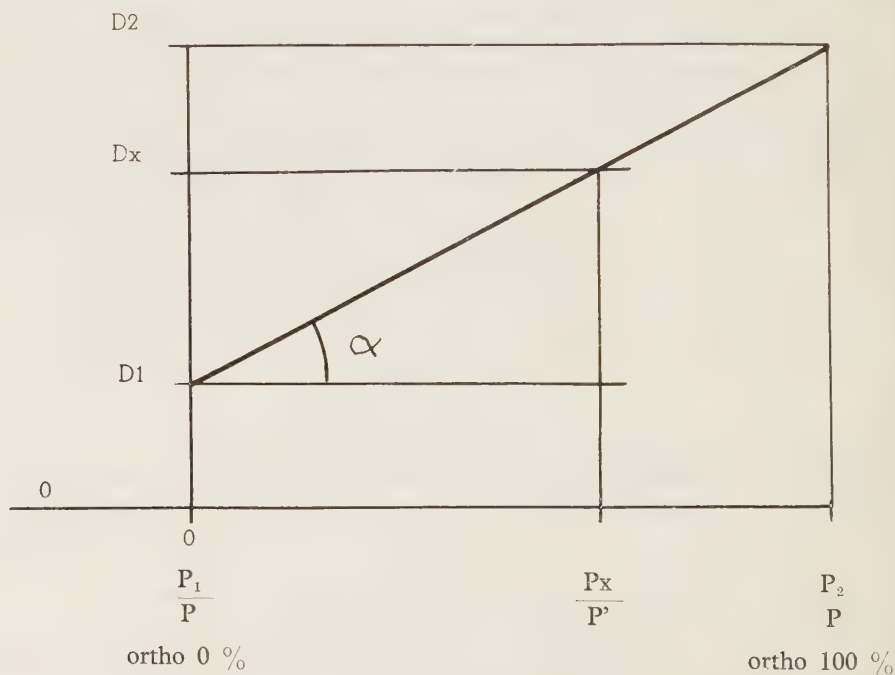
$$\text{erreur absolue} = \pm \frac{0,491 \times 0,2}{100} = \pm 0,000982$$

$$= \pm 0,001$$

$$\text{expression du rapport } \frac{\text{ortho}}{\text{para}} = 0,491 \pm 0,001$$

2° On obtient à côté d'ortho acyl phénol de l'ester qui n'a pas réagi.

L'ortho acyl phénol n'est plus obtenu par pesée. Il est estimé par la mesure de l'indice de réfraction du mélange distillé binaire ortho — ester. Dans ce but, nous avons déterminé la courbe d'indice du système binaire à l'aide d'échantillons purs.



- D_1 — indice de réfraction du mélange P_1 g d'ortho dans P g de mélange synthétique.
 D_2 — indice de réfraction du mélange P_2 g d'ortho dans P g de mélange synthétique.
 D_x — indice de réfraction du mélange P_x g d'ortho dans P' g du mélange inconnu.

Nous appellerons K_2 le rapport $\frac{\text{ortho}}{\text{para}}$

$$K_2 = \frac{P_x + PO'}{P_p + C}$$

dans lequel :

P_x = Poids d'ortho estimé.

PO' = Poids d'ortho restant dans les queues de distillation.

P_p = Poids de para pesé

C = Poids de para dissous dans l'eau restant dans le ballon.

On détermine d'abord l'erreur sur P_x , P_x étant le poids d'ortho acyl phénol estimé par la connaissance du pourcentage $\frac{P_x}{p'}$ déterminé sur la courbe des indices de réfraction en fonction du pourcentage d'ortho. Nous avons pour représenter cette courbe l'équation suivante :

$$D_x = (\text{tg } \infty) \times \frac{P_x}{p'} + D_1$$

ou encore

$$(1) D_x = \frac{D_2 - D_1}{\frac{P_2}{P} - \frac{P_1}{P}} \times \frac{P_x}{P'} + D_1$$

expression dans laquelle

$$\frac{P_2}{P} = 100 \% = 1 \text{ et}$$

$$\frac{P_1}{P} = 0 \text{ puisque } P_1 \text{ est nul}$$

et D_1 , D_2 sont déterminés sur des produits purifiés à fond.

$D_1 = 100 \%$ d'ester

$D_2 = 100 \%$ d'ortho acyl phénol

Nous aurons donc :

$$(2) D_x = \frac{D_2 - D_1}{1} \times \frac{P_x}{P'} + D_1$$

sortons P_x de l'équation (2)

$$P_x = \frac{D_x - D_1}{D_2 - D_1} \times P'$$

Appliquons le calcul des erreurs relatives sur l'expression P_x . Nous aurons :

$$\frac{\Delta P_x}{P_x} = \pm \left| \frac{(\Delta D_x - \Delta D_1)}{D_x - D_1} + \frac{\Delta P'}{P'} + \frac{(-\Delta D_2) + (\Delta D_1)}{D_2 - D_1} \right|$$

Dans cette expression, les valeurs des écarts absolus ΔD_x , ΔD_1 , et ΔD_2 sont égales à ΔD (écart de l'instrument) et de signes inconnus (les valeurs de D_x , D_1 et D_2 ayant été mesurées avec le même appareil) — P' ayant été déterminé avec une balance, nous aurons un écart absolu $\Delta P'$ qui pourra également être positif ou négatif.

Nous aurons une erreur relative $\frac{\Delta P_x}{P_x}$ majorante en comptant toutes les valeurs entre parenthèses de l'équation précédente, comme positives

$$\frac{\Delta P_x}{P_x} = \pm \left| \frac{2 \Delta D}{D_x - D_1} + \frac{\Delta P'}{P'} + \frac{2 \Delta D}{D_2 - D_1} \right|$$

Mettons $2 \Delta D$ en facteur commun

$$(3) \frac{\Delta P_x}{P_x} = \pm \left| 2 \Delta D \left(\frac{1}{D_x - D_1} + \frac{1}{D_2 - D_1} \right) + \frac{\Delta P'}{P'} \right|$$

Appliquons le calcul des erreurs relatives sur K_2 . On se rappelle que :

$$K_2 = \frac{P_x + PO'}{P_p + C}$$

Nous obtenons :

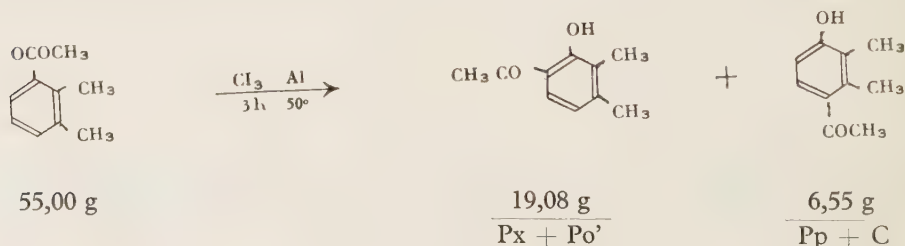
$$\frac{\Delta K_2}{K_2} = \pm \left| \frac{(\Delta P_x) + (\Delta PO')}{P_x + PO'} + \frac{(-\Delta P_p) + (-\Delta C)}{P_p + C} \right|$$

Nous aurons une erreur majorante en prenant les valeurs entre parenthèses comme positives et en divisant par P_x le numérateur et le dénominateur du premier terme.

$$(4) \frac{\Delta K_2}{K_2} = \pm \left| \frac{\frac{\Delta P_x}{P_x} + \frac{\Delta PO'}{P_x}}{1 + \frac{PO'}{P_x}} + \frac{\Delta P_p + \Delta C}{P_p + C} \right|$$

ou $\frac{\Delta P_x}{P_x}$ sera calculé à l'aide de l'expression (3).

Application numérique



$$\begin{array}{ll}
 P_x = 19,08 \text{ g} & \frac{\Delta P_x}{P_x} \text{ équation (3) à calculer} \\
 P_{o'} = 0 \\
 P_p + C = 6,55 \text{ g} \\
 D_x = 1,5395 & \left| \Delta D \right| = 0,0002 \\
 D_1 = 1,5090 \\
 D_2 = 1,5605 \\
 P' = 32,61 \text{ g} & \left| \Delta P' \right| = 0,01 \text{ g}
 \end{array}$$

Dans ce cas particulier, puisque PO' est nul, $\Delta PO'$ est nul également. L'équation (4), $\frac{\Delta K_2}{K_2}$ devient, en tenant compte que $\Delta P_p = \Delta C = \Delta P'$, puisque P_p , C et P' ont été mesurés avec la même balance.

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta K_2}{K_2} &= \pm \left| \frac{\Delta P_x}{P_x} + \frac{2 \Delta P'}{P_p + C} \right| \\
 \frac{\Delta P_x}{P_x} &= \pm \left| 2 \times 0,0002 \left(\frac{1}{1,5395-1,5090} + \frac{1}{1,5605-1,5090} \right) + \frac{0,01}{32,61} \right| = \pm 0,020 \\
 \frac{\Delta K_2}{K_2} &= \pm \left(0,020 + \frac{2 \times 0,01}{6,55} \right) = \pm 0,02
 \end{aligned}$$

erreur très majorante de $\pm 2 \%$

$$K_2 = \frac{19,080}{6,55} = 2,91$$

$$\text{erreur absolue} = \pm \frac{2,91 \times 2}{100} = \pm 0,06$$

$$\text{expression du rapport} \frac{\text{ortho}}{\text{para}} = 2,91 \pm 0,06$$

Dérivés caractéristiques

Nous préparons également les dérivés caractéristiques de ces cétones-phénols : dérivés bromés et dinitro-2,4 phénylhydrazones.

Pour la préparation de ces deux séries de dérivés, nous indiquons les méthodes de préparations générales.

Bromuration

Nous utilisons la méthode de **SHRINER**, **FUSON** et **CURTIN** (39) légèrement modifiée.

Un gramme d'hydroxycétone est dissous dans 5 cm³ d'acétone dans un erlen meyer de 250 cm³, bouché émeri. Ajouter petit à petit, en agitant, à la température ambiante, une solution de brome en quantité suffisante pour obtenir une coloration jaune clair. La solution de brome est préparée en dissolvant 15 g de bromure de potassium dans 100 cm³ d'eau et en ajoutant 10 g de brome.

Verser dans le mélange 50 cm³ d'eau glacée. Un solide blanc se rassemble au fond de l'erlen. Filtrer. Essorer. Laver à l'eau à neutralité. Recristalliser le dérivé bromé plusieurs fois dans un mélange alcool-eau, en effectuant un traitement au charbon si nécessaire. Ce procédé fixe des atomes de brome sur toutes les positions ortho et para libres des phénols considérés.

Préparation des dinitro 2,4 phényl hydrazones

Les dinitro-2,4 phényl hydrazones sont préparées suivant le procédé décrit par **SHRINER, FUSON** et **CURTIN** (39) et légèrement modifié de la façon suivante :

A 0,4 g de dinitro-2,4 phényl hydrazine dans un erlen meyer de 25 cm³ sont ajoutés 2 cm³ d'acide sulfurique concentré 3 cm³ d'eau y sont versés goutte à goutte agitant jusqu'à complète dissolution.

A cette solution chaude sont ajoutés 10 cm³ d'alcool à 95 %.

Une solution du composé carbonylé dans l'alcool est préparée en dissolvant 0,5 g du composé dans 20 cm³ d'alcool à 95 °. La solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine fraîchement préparée est ajoutée à 20° et le mélange abandonné à la température ambiante. La cristallisation de la dinitro-2,4 phénylhydrazone commence habituellement au bout de 5 à 10 minutes. Abandonner le mélange 18 heures (une nuit).

Le lendemain, filtrer, essorer, laver à l'eau à neutralité, puis sécher 2 heures à 100°.

Pour la recristalliser, la dinitro-2,4 phényl hydrazone est chauffée sur bain de vapeur avec 30 cm³ d'alcool à 95 °. Si la dissolution se produit immédiatement, de l'eau est ajoutée lentement jusqu'à début de trouble ou jusqu'à ce qu'un maximum de 5 cm³ d'eau ait été ajouté.

Si la dinitro-2,4 phényl hydrazone ne se dissout pas, de l'acétate d'éthyle est incorporé lentement à la solution chaude jusqu'à dissolution complète. La solution chaude est filtrée sur coton et abandonnée une nuit.

Nous avons effectué une deuxième recristallisation identique à la première.

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE PHÉNYLE

Nous sommes partis de 50 g d'ester en chauffant pendant 10 heures à 50°, avec 67 g de Cl₃Al. Nous obtenons :

PROPIONYL-2 PHÉNOL : obtenu 14,86 g

E₂₆₋₂₈ = 129-133° (Litt. : E₁₅ = 115° (29)) ; F = 12-13°;

d₁₇ = 1,106 ; n_D²⁰ = 1,550 (Litt. : 1,5485 (49))

RMt = 43,2 RMc = 41,7

Spectre IR/CH₂Cl₂ > C = O 1639 cm⁻¹

/KBr disubstitution -1,2 1205 cm⁻¹ 1124 cm⁻¹

1036 cm⁻¹ 1015 cm⁻¹

961 cm⁻¹ 757 cm⁻¹

dinitro-2,4 phényl hydrazone F = 189° (Litt. : 189° (12) (49) (50).)

dibromo-4,6 propionyl-2 phénol F = 117 - 118°

Analyse $C_9H_8Br_2O_2$ = 307.995 : Calc. % : C 35.09 H. 2.61 Br 51.89

Tr. : 35.00 2.57 52.14

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1653 cm-1

PROPIONYL-4 PHÉNOL : obtenu 30,22 g

Il est recristallisé dans le méthanol

F = 150° (Litt. : 149° (51))

Spectre IR/pyridine > C = 0 1681 cm-1

Spectre IR/KBr disubstitution -1,4 1176 cm-1 1111 cm-1

1020 cm-1 806 cm-1

dinitro-2,4 phényl hydrazone F = 257 - 259° (Litt. : 229° (12) 232° (49) 233° (52) 240-241° (53))

dibromo-2,6 propionyl-4 phénol F = 115°

Analyse $C_9H_8Br_2O_2$ = 307.995 : Calc. % : C 35,09 H 2.61 Br 51.89

Tr. : 35.20 2.57 51.96

Spectre IR/ CH_2Cl_2 -OH 3448 cm-1

> C = 0 1695 cm-1

Propionyl-4 anisole F = 26° (Litt. : 26° (54))

Dinitro-2,4 phényl hydrazone du méthyléther F = 196 -197°

Analyse $C_{16}H_{16}N_4O_5$ = 344.336 : Calc. % : C 55.80 H 4.68 N 16.27

Tr : 55.79 4.76 16.24

TRANSPOSITION DE L'ACÉTATE DE PHÉNYLE

ESSAI n° 1

Nous sommes partis de 136 g d'ester (1 mole) en chauffant pendant 3 heures à 50° avec 200 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

ACÉTYL-4 PHÉNOL : obtenu 21,60 g

Il est recristallisé dans l'eau bouillante

F = 109-110° (Litt. : 110° (26))

Spectre IR/pyridine > C = 0 1681 cm-1

Spectre IR/KBr disubstitution-1,4 1170 cm-1 1111 cm-1

1026 cm-1 840 cm-1

dinitro-2,4 phényl hydrazone F = 265° (Litt. : 225° (49) 259-261° (55) 261° (56) 269° (57)).

dibromo-2,6 acétyl-4 phénol F = 187°

Analyse $C_8H_8Br_2O_2$ = 293,968 : Calc. % : C 32.68 H 2.06 Br 54.37

Tr. : 32.62 2.01 54.34

ESSAI n° 2

Nous sommes partis de 136 g d'ester en chauffant pendant 15 minutes à 180-200° avec 250 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

ACÉTYL-2 PHÉNOL : obtenu 34 g

$E_{15} = 97-98^\circ$ (Litt. : $E_{15} = 99-100^\circ$ (58)) ; $d_{20} = 1,1326$

$n_D^{20} = 1,5565$ (Litt. : 1.557 (49)) $RMt = 38,6$ $RMc = 37,1$

Spectre IR/ $CH_2Cl_2 > C = O$ 1639 cm^{-1}

disubstitution -1,2 1190 cm^{-1} 1124 cm^{-1}

1031 cm^{-1} 1020 cm^{-1}

961 cm^{-1}

dinitro-2,4 phényl hydrazone $F = 216^\circ$ (Litt. : 210° (49) $210-212^\circ$ (50)(59) $212-213^\circ$ (60) (61) $213-214^\circ$ (61))

TRANSPOSITION DU N-BUTYRATE DE PHÉNYLE

ESSAI n° 1

Nous sommes partis de 164 g d'ester (1 mole) en chauffant pendant 3 heures à 50° avec 200 g de Cl_3Al . Nous n'avons pas isolé l'ortho. Nous obtenons :

n-BUTYRYL-4 PHÉNOL : obtenu 85 g

Il est recristallisé dans l'eau bouillante

$F = 93-94^\circ$ (Litt. : 92° (62))

Spectre IR/pyridine $> C = O$ 1681 cm^{-1}

Spectre IR/KBr disubstitution -1,4 1176 cm^{-1} 2111 cm^{-1}

1042 cm^{-1} 1005 cm^{-1}

847 cm^{-1}

dinitro-2,4 phényl hydrazone $F = 231-232^\circ$ (Litt. : 215° (49) 223° (57))

dibromo-2,6 n-butyryl-4 phénol $F = 117^\circ$

Analyse $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = 322,022$: Calc. % : C 37,30 H 3,13 Br 49,63

Tr. : 37,08 2,96 49,43

ESSAI n° 2

Nous sommes partis de 164 g d'ester en chauffant pendant 15 minutes à $180-200^\circ$ avec 250 g de Cl_3Al .

Nous obtenons :

n-BUTYRYL-2 PHÉNOL : obtenu 103 g

$E_{19} = 130-132^\circ$ (Litt. : $E_{14} = 124-126^\circ$ (63)) ; $n_D^{20} = 1,523$

(Litt. : 1,5375 (11) (49)) ; $d_{20} = 1,0526$ (Litt. : 1,0683 (11))

$RMc = 46,3$ $RMt = 47,6$ (Litt. : 48,0)

Spectre IR/ $CH_2Cl_2 > C = O$ 1639 cm^{-1}

1205 cm^{-1} 1124 cm^{-1}

disubstitution-1,2

1031 cm^{-1} 1005 cm^{-1}

990 cm^{-1}

dinitro-2,4 phényl hydrazone $F = 210^\circ$ (Litt. : 203° (49))

TRANSPOSITION DU PROPIONATE D'ORTHO CRÉSYLE

Nous traitons 55 g d'ester avec 66 g de Cl_3Al à 165° durant 1 heure. Nous obtenons :

MÉTHYL-2 PROPIONYL-4 PHÉNOL : obtenu 12,25 g

$F = 86^\circ$ (Litt. : 86° (24))

Ce composé recristallisé dans de l'éthanol à 30° GL donne un monohydrate
 $F = 63^\circ$

$\text{H}_2\text{O} = \text{Calc. } \% : 9.95$

Karl. Fischer Tr. : 10.19

Spectre IR/KBr trisubstitution -1,2,4
1205 cm^{-1} 1170 cm^{-1}
1130 cm^{-1} 1036 cm^{-1}
1000 cm^{-1} 980 cm^{-1}
803 cm^{-1} 877 cm^{-1}

dinitro-2,4 phénylhydrazone $F = 255-260^\circ$ (Litt. : 238° (24) (64))

méthyl-2 bromo-6 propionyl-4 phénol $F = 97^\circ$

Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}_2 = 243.114$: Calc. % : C 49.40 H 4.56 Br 32.87
Tr. : 49.00 4.32 32.81

Spectre IR/ CH_2Cl_2 -OH 3448 cm^{-1}
> C = 0 1681 cm^{-1}

MÉTHYL-2 PROPIONYL-6 PHÉNOL : obtenu 22,55 g

$E_{11} = 115-117^\circ$ (Litt. : $E_{15} = 127-129^\circ$ (64)) ; $F = 20-22^\circ$ (Litt. : $22-23^\circ$ (65))

$n_D^{20} = 1,548$; $d_{20} = 1,088$ RMt = 47,9 RMc = 46,3

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1639 cm^{-1}
trisubstitution-1, 2, 3, 1170 cm^{-1} 1087 cm^{-1}
1053 cm^{-1} 961 cm^{-1}

dinitro-2,4 phényl hydrazone $F = 220-222^\circ$

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_5 = 344.336$: Calc. % : C 55.81 H 4.68 N 16.27
: Tr. : 55.76 4.70 15.95

Méthyl-2 bromo-4 propionyl-6 phénol $F = 69^\circ$

Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}_2 = 243.114$: Calc. % : C 49.40 H 4.56 Br 32.87
: Tr. : 49.57 4.69 32.91

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1639 cm^{-1}

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE MÉTA-CRÉSYLE

Nous sommes partis de 55 g d'ester en chauffant pendant 7 heures à 100° , avec 67 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

MÉTHYL-3 PROPIONYL-4 PHÉNOL : obtenu 6,59 g

$F = 117-119^\circ$ (Litt. : $117-118^\circ$ (28))

Spectre IR/KBr trisubstitution-1, 2, 4
1220 cm^{-1} 1176 cm^{-1}
1130 cm^{-1} 1031 cm^{-1}
1010 cm^{-1} 971 cm^{-1}
877 cm^{-1} 800 cm^{-1}

dinitro-2,4 phényl hydrazone F = 198-200°

Analyse $C_{16}H_{16}N_4O_5$ = 344.336 : Calc. % : C 55.81 H 4.68 N 16.27
: Tr. : 55.97 4.74 16.24

méthyl-3 dibromo-2,6 propionyl-4 phénol F = 97-98°

Analyse $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ = 322.022 : Calc. % : C 37.29 H 3.13 Br 49.60
: Tr. : 37.37 3.10 49.62

Spectre IR/ CH_2Cl_2 -OH 3448 cm^{-1} > C = 0 1695 cm^{-1}

MÉTHYL-3 PROPIONYL-6 PHÉNOL obtenu 38,86 g

F = 45-46° (Litt. 45-46° (63))

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1.639 cm^{-1}

Trisubstitution-1, 2, 4 1163 cm^{-1} 1143 cm^{-1} 1111 cm^{-1}
1075 cm^{-1} 1015 cm^{-1} 966 cm^{-1}
877 cm^{-1} 797 cm^{-1}

dinitro-2,4 phényl hydrazone : F = 203°

Analyse $C_{16}H_{16}N_4O_5$ = 344,336 : Calc. % : C 55.80 H 4.68 N 16.27
: Tr. : 55.77 4.82 16.01

Méthyl-3 dibromo-2,4 propionyl-6 phénol F = 105°

Analyse $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ = 322,022 : Calc. % : C 37.29 H 3.13 Br 49.60
Tr. : 37.19 2.90 49.60

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0.1653 cm^{-1}

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE PARA-CRÉSYLE

Nous sommes partis de 100 g d'ester en chauffant pendant 1 heure à 165°, avec 152 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

MÉTHYL-4 PROPIONYL-2 PHÉNOL : obtenu 88 g

$E_{15} = 131^\circ$ (Litt. : $E_{15} = 130-132^\circ$ (66)) ; $d_{20} = 1,0792$

$n_D^{20} = 1,5465$ (Litt. : $n_D^{1405} = 1,548$ (67)) RMt = 48,2 RMc = 46,3

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1639 cm^{-1}

trisubstitution -1, 2, 4 1212 cm^{-1} 1183 cm^{-1} 1130 cm^{-1}

1075 cm^{-1} 1015 cm^{-1} 971 cm^{-1}

881 cm^{-1} 833 cm^{-1}

dinitro-2,4 phényl hydrazone F = 221-222°

Analyse $C_{16}H_{16}N_4O_5$ = 344.336 : Calc. % : C 55.81 H 4.68 N 16.27
Tr. : 55.81 4.76 16.16

Méthyl-4 bromo-6 propionyl-2 phénol F = 133°

Analyse $C_{10}H_{11}BrO_2$ = 243.114 : Calc. % : C 49.40 H 4.56 Br 32.87
Tr. : 49.81 4.64 32.83

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1639 cm^{-1}

TRANSPOSITION DE L'ACÉTATE D'ORTHO CHLORO PHÉNYLE

Nous sommes partis de 171 g d'ester en chauffant pendant 3 heures à 50° avec 200 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

CHLORO-2 ACÉTYL-4 PHÉNOL : obtenu 30 g

F tube = 93° (Litt. : 92-5° (68))

Spectre IR/KBr trisubstitution-1, 2, 4

1176 cm-1	1053 cm-1
1015 cm-1	976 cm-1
870 cm-1	823 cm-1

dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 269°

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}_5$ = 350.731 : Calc. % : C 47.94 H 3.16 N 15.97 Cl 10.10
Tr. : 47.87 3.17 15.53 9.76

chloro-2 bromo-6 acétyl-4 phénol F = 170°

				atome d'halogène
Analyse $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrClO}_2$ = 249,509	: Calc.	%	: C 38.51 H 2.42	pour 100 g 0.80
	Tr.		: 38.22 2.50	de produit 0.81

TRANSPOSITION DU PROPIONATE D'ORTHO CHLORO PHÉNYLE

ESSAI n° 1

Nous traitons 100 g d'ester avec 250 g de Cl_3Al à 165° durant 1 h. Nous obtenons :

CHLORO-2 PROPIONYL-4 PHÉNOL : obtenu 98 g

F : 118-119° (Litt. : 114° (69))

Spectre IR/KBr trisubstitution-1, 2, 4

1163 cm-1	1143 cm-1
1087 cm-1	1053 cm-1
1026 cm-1	971 cm-1
889 cm-1	800 cm-1

Dinitro-2,4 phényl hydrazone F = 258-260° (Litt. : 254-255 (69))

Chloro-2 bromo-6 propionyl-4 phénol F = 121-122°

				atome d'halogène
Analyse $\text{C}_9\text{H}_8\text{BrClO}_2$ = 263.536	: Calc.	%	: C 41.02 H 3.06	pour 100 g 0.758
	Tr.		: 40.92 3.03	de produit 0.758

Spectre IR/ CH_2Cl_2 -OH 3448 cm-1 > C = 0 1695 cm-1

ESSAI n° 2

Nous sommes partis de 62 g d'ester en chauffant pendant 7 heures à 100° avec 95 g de TiCl_4^* . Nous obtenons :

CHLORO-2 PROPIONYL-6 PHÉNOL : obtenu 10.63 g

F = 43-44°

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1653 cm-1

Spectre IR/KBr trisubstitution -1, 2, 3

1923 cm-1	1887 cm-1
1835 cm-1	1143 cm-1
1070 cm-1	1020 cm-1
971 cm-1	775 cm-1
687 cm-1	

* Nous remercions ici les Fabriques de PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET DE MULHOUSE, en la personne de Monsieur DENIVELLE, son Président Directeur Général, qui nous a procuré à titre gracieux le tétrachlorure de titane.

Analyse $C_9H_9ClO_2 = 184,628$: Calc. $\%$: C 58,55 H 4.91 Cl 19.20
 Tr. : 58,56 4.96 19.16

dinitro-2,4 phényl hydrazone $F = 263^\circ$

Analyse $C_{15}H_{13}ClN_4O_5 = 364,758$: Calc. $\%$: C 49.39 H 3.59 N 15.36 Cl 9.72
 Tr. : 49.51 3.51 15.54 9.80

Chloro-2 bromo-4 propionyl-6 phénol $F = 115^\circ$

Analyse $C_9H_8BrClO_2 = 263,536$: Calc. $\%$: C 41.02 H 3.06 atome d'halogène
 Tr. : 41.03 3.30 pour 100 g 0.758
 de produit 0.760
 Spectre IR/ $CH_2Cl_2 > C = 0$ 1653 cm^{-1}

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE MÉTA-CHLOROPHÉNYLE

Nous sommes partis de 20 g d'ester en chauffant pendant 3 heures à 50° avec 24 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

CHLORO-3 PROPIONYL-4 PHÉNOL : obtenu 3,83 g

$F = 93^\circ$

Spectre IR/KBr trisubstitution -1, 2, 4 1163 cm^{-1} 1143 cm^{-1}
 1117 cm^{-1} 1064 cm^{-1}
 1010 cm^{-1} 957 cm^{-1}
 862 cm^{-1} 800 cm^{-1}

Analyse $C_9H_9ClO_2 = 184,628$: Calc. $\%$: C 58.55 H 4.91 Cl 19.20
 Tr. : 58.85 4.88 19.03

dibromo-2,6 chloro-3 propionyl-4 phénol $F = 80^\circ$

Analyse $C_9H_7Br_2ClO_2 = 342,444$: Calc. $\%$: C 31.57 H 2.06 atome d'halogène
 Tr. : 31.97 2.19 pour 100 g 0.876
 de produit 0.880

Spectre IR/ CH_2Cl_2 -OH 3390 cm^{-1} $> C = 0$ 1695 cm^{-1}

CHLORO-3 PROPIONYL-6 PHÉNOL : obtenu 10,96 g

$F = 49-51^\circ$ (Litt. : 49° (70°))

Spectre IR/ $CH_2Cl_2 > C = 0$ 1639 cm^{-1}

Spectre IR/ CH_2Cl_2 trisubstitution -1, 2, 4 1198 cm^{-1} 1136 cm^{-1}
 1070 cm^{-1} 1015 cm^{-1}
 962 cm^{-1} 866 cm^{-1}
 793 cm^{-1}

dinitro-2,4 phényl hydrazone $F = 219^\circ$ (Litt. : 213° (70°))

dibromo-2,4 chloro-3 propionyl-6 phénol $F = 87^\circ$

Analyse $C_9H_7Br_2ClO_2 = 342,444$: Calc. $\%$: C 31.57 H 2.06 atome d'halogène
 Tr. : 31.87 2.12 pour 100 g 0.876
 de produit 0.870

Spectre IR/ $CH_2Cl_2 > C = 0$ 1653 cm^{-1}

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE PARA-CHLOROPHÉNYLE

Nous sommes partis de 20 g d'ester en chauffant pendant 1 heure à 165° avec 25 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

CHLORO-4 PROPIONYL-2 PHÉNOL : obtenu 18,92 g

$E_9 = 124-6^\circ$ (Litt. : $E_{15} = 135-6^\circ$ (71)) $F = 62-63^\circ$ (Litt. : $59-60^\circ$ (71))

Spectre IR/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{C} = 0$ 1653 cm^{-1}

Spectre IR/ CH_2Cl_2 trisubstitution -1, 2, 4 1190 cm^{-1} 1130 cm^{-1}

1099 cm^{-1} 1058 cm^{-1}

1015 cm^{-1} 885 cm^{-1}

837 cm^{-1}

dinitro-2,4 phényl hydrazone $F = 239^\circ$

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}_5 = 364,758$: Calc. $\%$: C 49.39 H 3.59 N 15.36 Cl 9.72

Tr. : 49.34 3.74 15.08 9.71

Chloro-4 bromo-6 propionyl-2 phénol $F = 126-127^\circ$

Analyse $\text{C}_9\text{H}_8\text{BrClO}_2 = 263,536$: Calc. $\%$: C 41.02 H 3.06 atome d'halogène
pour 100 g 0.758

Tr. : 40.98 3.20 de produit 0.760

Spectre IR/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{C} = 0$ 1639 cm^{-1}

TRANSPOSITION DE L'ACÉTATE DE DIMÉTHYL-2,3 PHÉNYLE

Nous traitons 55 g d'ester avec 67 g de Cl_3Al à 50° durant 3 heures. Nous appliquons le procédé général de séparation. La partie volatile dans la vapeur d'eau est épuisée à la soude à 4 $\%$. On récupère 7,58 g. (18,6 $\%$) d'orthoxylénol — 1,2,3 dans la solution sodique. Le mélange ainsi épuré (32,61 g) est examiné dans l'infrarouge. Le spectre nous apprend que ce mélange est constitué d'ester (1770 cm^{-1}) et d'ortho acyl phénol (1640 cm^{-1}). Nous pouvons, avant de procéder aux séparations habituelles, estimer les deux produits par la mesure de l'indice de réfraction du mélange ($n_D^{20} = 1,5395$). A cet effet, on utilise une courbe des indices de réfraction établie à partir de mélanges synthétiques des deux produits purs (72) (voir figure). La précision de la méthode est de l'ordre de $\pm 1 \%$. On récupère ainsi 13,53 g (24,6 $\%$) d'acétate de diméthyl-2,3 phényle. Nous obtenons encore :

DIMÉTHYL-2,3 ACÉTYL-6 PHÉNOL : obtenu 19,08 g

$E_{15} = 131-132^\circ$ (Litt. : $E_{10-5} = 127-129^\circ$ (73)) ; $F = + 6^\circ + 8^\circ$

$n_D^{20} = 1,5605$; $d_{2103} = 1,0906$ RMt = 48,4 RMc = 46,3

Spectre IR/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{C} = 0$ 1640 cm^{-1}

tétrasubstitution -1, 2, 3, 4 800 cm^{-1}

dinitro-2,4 phényl hydrazone $F = 270^\circ$

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_5 = 344,336$: Calc. $\%$: C 55.80 H 4.68 N 16.27

Tr. : 55.91 4.96 16.24

DIMÉTHYL-2,3 ACÉTYL-4 PHÉNOL : obtenu 6,55 g

$F = 144^\circ$ (Litt. : 148° (74))

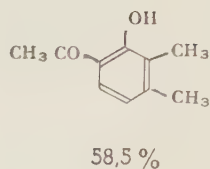
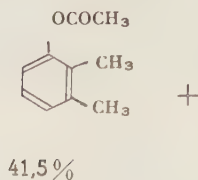
dinitro-2,4 phénylhydrazone $F = 268^\circ$

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_5 = 344,336$: Calc. $\%$: C 55.80 H 4.68 N 16.27

Tr. : 56.08 4.81 16.14

Indices de réfraction des mélanges

proportions dans
le mélange
(lu sur la courbe)



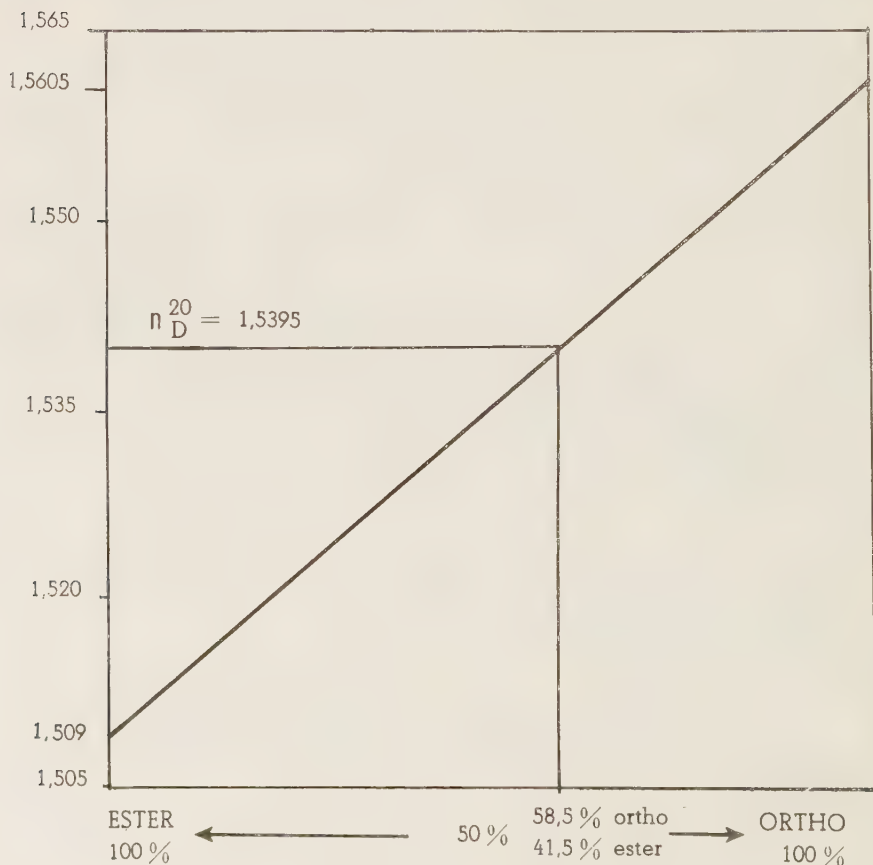
proportions réelles
dans la transposition
de FRIES

$$\frac{32,614 \times 41,5}{100} = 13,530 \text{ g.}$$

$$\frac{32,614 \times 58,5}{100} = 19,080 \text{ g.}$$

$$\frac{13,530 \times 100}{55} = 24,6 \%$$

$$\frac{19,080 \times 100}{55} = 34,7 \%$$



TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE DIMÉTHYL-2,3 PHÉNYLE

Nous sommes partis de 58 g d'ester en chauffant pendant 3 heures à 50° avec 67 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

DIMÉTHYL-2,3 PROPIONYL-4 PHÉNOL : obtenu 5,56 g

F = 140°

Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2 = 178,233$: Calc. % : C 74.12 H 7.90

Tr. : 73.98 7.87

Spectre IR/KBr tétrasubstitution -1, 2, 3, 4 806 cm^{-1}

dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 213-215°

Analyse $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5 = 358,363$: Calc. % : C 56.97 H 5.06 N 15.63

Tr. : 56.81 5.17 15.76

diméthyl-2,3 bromo-6 propionyl-4 phénol F = 69-70°

Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_2 = 257,125$: Calc. % : C 51.38 H 5.09 Br 31.07

Tr. : 51.36 4.97 30.88

Spectre IR/ CH_2Cl_2 -OH 3448 cm^{-1} > C = 0 1681 cm^{-1}

DIMÉTHYL-2,3 PROPIONYL-6 PHÉNOL : obtenu 21,7 g

F = 44-45°

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1626 cm^{-1}

/KBr tétrasubstitution-1, 2, 3, 4 791 cm^{-1}

Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2 = 178,233$: Calc. % : C 74.12 H 7.90

Tr. : 73,95 7.85

dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 233°

Analyse $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5 = 358.363$: Calc. : % : C 56.97 H 5.06 N 15.63

Tr. : 56.99 5.13 15.61

diméthyl-2,3 bromo-4 propionyl-6 phénol F = 45°

Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_2 = 257,125$: Calc. % : C 51.38 H 5.09 Br 31.07

Tr. : 51.06 5.08 31.02

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1639 cm^{-1}

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE DIMÉTHYL-2,4 PHÉNYLE

Nous sommes partis de 59 g d'ester en chauffant pendant 7 heures à 100° avec 95 g de Cl_4Ti . Nous obtenons :

DIMÉTHYL-2,4 — PROPIONYL-6 PHÉNOL : obtenu 48,81 g

F = 54° (Litt. : 52-3° (75))

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1639 cm^{-1}

/KBr tétrasubstitution -1, 2, 3, 5 870 cm^{-1}

dinitro-2,4 phényl hydrazone F = 230-231°

Analyse $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5 = 358,363$: Calc % : C 56.97 H 5.06 N 15.63

Tr. : 57.08 5.05 15.59

diméthyl-2,4 propionyl-6 anisole

Ce composé est obtenu par action du sulfate diméthylique sur le diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol. Ajouter 200 cm³ de sulfate de méthyle à une solution de 48 g de diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol dans 1000 cm³ de méthanol.

Introduire en 2 heures, à la température ambiante sous agitation, 500 cm³ de NaOH à 20 °. Agiter encore 2 heures après l'introduction de la soude, puis porter 15 minutes à ébullition. Verser ensuite dans 3 litres d'eau.

Extraire le méthyléther à l'éther. Laver la solution étherée à l'eau à neutralité. Evaporer l'éther, puis distiller le diméthyl-2,4 propionyl-6 anisole. Nous obtenons un rendement de 44 g. (92 %) ; ses constantes sont les suivantes :

$$E_{13} = 154^{\circ} n_D^{20} = 1,523 d_{20} = 1,0279$$

$$RMt = 57,0 RMc = 56,7 \text{ Point de solidification} = -17^{\circ}$$

$$\text{Analyse } C_{12}H_{16}O_2 = 192.26 : \text{Calc. } \% : C 74.96 H 8.38$$

$$\text{Tr.} : 74,76 \quad 8.30$$

dinitro-2,4 phénylhydrazone du méthyl éther F = 139°

$$\text{Analyse } C_{18}H_{20}N_4O_5 = 372.39 : \text{Calc. } \% : C 58.05 H 5.41 N 15.04$$

$$\text{Tr.} : 58.17 \quad 5.54 \quad 15.02$$

diméthyl-2,4 (hydroxy-1 propyl)-6 anisole

15 g de diméthyl -2,4 propionyl-6 anisole sont dissous dans 90 cm³ d'éthanol et 20 cm³ d'eau. Introduire dans cette solution, à la température ordinaire, 8,5 g de BH₃K. Agiter le mélange 2 heures à la température ordinaire. Neutraliser avec de l'acide acétique. Distiller l'éthanol sous pression réduite. Ajouter 100 cm³ d'eau. Distiller à nouveau sous vide pour éliminer les dernières traces d'alcool. Extraire à l'éther l'alcool secondaire formé. Laver la solution étherée avec une solution de CO₂. HNa à 10 °, puis à l'eau. Evaporer l'éther, puis distiller sous vide le produit brut. Nous obtenons 7,88 g (52.0 %) de diméthyl-2,4 (hydroxy-1 propyl)-6 anisole.

$$E_{15} = 186-7^{\circ} n_D^{20} = 1.518 d_{20} = 1,0257$$

$$RMt = 57,3 RMc = 57,2$$

$$\text{Analyse } C_{12}H_{18}O_2 = 194.27 : \text{Calc. } \% : C 74.19 H 9.34$$

$$\text{Tr.} : 74.27 \quad 9.36$$

$$\text{Spectre IR/CH}_2\text{Cl}_2 \text{ -OH } 3509 \text{ cm}^{-1}$$

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE DIMÉTHYL-2,5 PHÉNYLE

Nous sommes partis de 58 g d'ester en le chauffant pendant 7 heures à 100° avec 67 g de Cl₃Al. Nous obtenons :

DIMÉTHYL-2,4 PROPIONYL-6 PHENOL : obtenu : 34,52 g

$$F = 54^{\circ} (\text{Litt.} : 52-53^{\circ} (75))$$

Ce dérivé ortho est identique à celui préparé dans la transposition de **FRIES** du propionate de diméthyl-2,4 phényle. Les spectres IR des deux composés sont superposables.

$$\text{dinitro-2,4 phényl hydrazone } F = 230-231^{\circ}$$

DIMÉTHYL-2,5 PROPIONYL-4 PHÉNOL : obtenu 20,74 g

F = 127° (Litt. : 128° (24))

Spectre IR/KBr tétrasubstitution-1, 2, 4, 5 877 cm-1

dinitro 2,4 phényl hydrazone : F = 169°

Par la méthode générale, cette dinitro-2,4 phényl hydrazone est obtenue avec un rendement médiocre (6 %). La méthode de **WILDS** et **NELSON** (76) donne de meilleurs résultats (57,6 %).

Analyse $C_{17}H_{18}N_4O_5 = 358,363$: Calc. % : C 56.97 H 5.06 N 15.63
Tr. : 57.03 5.31 16.02

diméthyl-2,5 bromo-6 propionyl-4 phénol F = 77°

Analyse $C_{11}H_{13}Br O_2 = 257,125$: Calc. % : C 51.38 H 5.09 Br 31.07
Tr. : 51.40 5.18 31.49

Spectre IR/ CH_2Cl_2 -OH 3448 cm-1 > C = 0 1681 cm-1

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE DIMÉTHYL-2,6IPHÉNYLE

Nous sommes partis de 58 g d'ester en chauffant pendant 10 heures à 50° avec 67 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

DIMÉTHYL-2,6 PROPIONYL-4 PHÉNOL : obtenu 32,23 g

F : 108° (Litt. : 106-108° (77))

Spectre IR/KBr tétrasubstitution-1, 2, 3, 5 885 cm-1

dinitro-2,4 phényl hydrazone : F = 239-240°

Analyse $C_{17}H_{18}N_4O_5 = 358,363$: Calc. % : C 56.97 H 5.06 N 15.63
Tr. : 57.27 5.09 15.77

diméthyl-2,6 propionyl-4 anisole

Ce composé est obtenu par action de sulfate diméthylique sur le diméthyl-2,6 propionyl-4 phénol. Le procédé utilisé est celui décrit pour la préparation du diméthyl-2,4 propionyl-6 anisole. Nous obtenons 48,02 g (90 %) de diméthyl-2,6 propionyl-4 anisole en partant de 50 g de diméthyl-2,6 propionyl-4 phénol. Ses constantes sont les suivantes :

$E_{12} = 154-156°$ F = + 27°

$d_{20} = 1,034$ $n_D^{20} = 1,5295$

Rmt = 57,5 RMc = 56,7

Analyse $C_{12}H_{16}O_2 = 192,26$: Calc. % : C 74.96 H 8.38
tr. : 74.90 8.06

dinitro-2,4 phényl hydrazone du méthyl éther F = 196-197°

Analyse $C_{18}H_{20}N_4O_5 = 372,39$: Calc. % : C 58.05 H 5.41 N 15.04
Tr. : 58.16 5.60 15.03

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE DIMÉTHYL-3,4 PHÉNYLE

Nous sommes partis de 58 g d'ester en chauffant pendant 1 heure à 165° avec 67 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

DIMÉTHYL-3,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL : obtenu 53,47 g

F = 60-61° (Litt. : 60° (36))

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1639 cm^{-1}

/KBr tétrasubstitution -1, 2, 4, 5 877 cm^{-1}

dinitro-2,4 phényl hydrazone F = 213-214° (Litt. : 197° (78))

bromo-2 diméthyl-3,4 propionyl-6 phénol F = 124-125°

Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ = 257,125 : Calc. % : C 51.38 H 5.09 Br 31.07

Tr. : 51.87 5.11 31.08

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1639 cm^{-1}

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE DIMÉTHYL-3,5 PHÉNYLE

Nous traitons 59 g d'ester avec 95 g de TiCl_4 à 50° durant 3 h. Nous obtenons :

DIMETHYL-3,5 PROPIONYL-2 PHÉNOL : obtenu 46,77 g

F = 78° (Litt. : 78° (36))

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1526 cm^{-1}

diméthyl-3,5 propionyl-2 anisole F = 28-29°

Ce composé est obtenu par action du sulfate diméthylque sur le diméthyl-3,5 propionyl-2 phénol par le même procédé que nous avons utilisé pour la préparation du diméthyl-2,4 propionyl-6 anisole-50 g de diméthyl-3,5 propionyl-2 phénol donnent 46 g (85 %) de méthyl éther. Ses constantes sont les suivantes :

E_{13} = 143° (Litt. : E_2 = 120-2° (79))

n_D^{20} = 1,517 (Litt. 1,516 (79))

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1695 cm^{-1}

dinitro-2,4 phényl hydrazone du méthyl éther F = 120°

Analyse $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5$: 372.39 : Calc. % : C 58.05 H 5.41 N 15.04

Tr. : 58.22 5.39 15.04

diméthyl-3,5 (hydroxy-1 propyl)-2 anisole

Cet alcool secondaire est obtenu par action du borohydrure de potassium sur le méthyl éther. La méthode employée est décrite à propos de la réduction du diméthyl-2,4 propionyl-6 anisole. Le seul changement apporté au procédé consiste à chauffer 5 heures au reflux. Nous n'obtenons aucune réduction à la température ordinaire. 15 g de diméthyl-3,5 propionyl-2 anisole ont donné 11,85 g (78,2 %) de diméthyl -3,5 (hydroxy-1 propyl)-2 anisole. Ses constantes sont les suivantes :

E_{14} = 145° F = + 45° n_D^{20} = 1,521

d_{22} = 1,0245 RMt = 57,7 RMc = 57,2

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ = 194,27 : Calc. % : C 74.19 H 9.34

Tr. : 74.06 9.30

bromo-4 diméthyl-3,5 propionyl-2 phénol

A — TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE BROMO-4 DIMÉTHYL-3,5 PHÉNYLE

25 g d'ester sont chauffés à 100° pendant 2 heures avec 20 g de Cl_3Al . Nous obtenons 19,77 g (79,1 %) du dérivé monobromé.

B — DÉBROMURATION DU DIBROMO-4,6 DIMÉTHYL-3,5 PROPIONYL-2 PHÉNOL (44)

On traite 5 g de dibromo-4,6 diméthyl-3,5 propionyl-2 phénol dissous dans 15 g d'acide benzoïque avec 10 g de poudre de cuivre, 15 minutes à 200°. Après refroidissement, séparer l'acide benzoïque par épuisement de la masse avec CO_2HNa 10 %. Extraire ensuite à l'éther le résidu. Laver la solution étherée avec de la soude diluée. Par addition d' HCl à la solution sodique, un solide beige clair précipite. On le recristallise dans de l'hexane. On obtient 0,91 g (23,7 %) de bromo-4 diméthyl-3,5 propionyl-2 phénol.

C — BROMURATION DU DIMÉTHYL-3,5 PROPIONYL-2 PHÉNOL (80)

1,78 g ($\frac{1}{100}$ de mole) sont dissous dans 20 cm^3 NaOH à 4 %. Ajouter 10 cm^3 du mélange BrO_3K 0,2 N (0,6 %) et BrK 0,7 N (8 %), puis 5 cm^3 ClH concentré. Le dérivé bromé précipite. On le purifie comme précédemment. Nous obtenons 1,31 g (51 %) de bromo-4 diméthyl-3,5 propionyl-2 phénol.

F — 131 °

Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_2 = 257,141$: Calc. % : C 51.38 H 5.09 Br 31.07
Tr. : 51,72 5.07 31.08

dibromo-4,6 diméthyl-3,5 propionyl-2 phénol F — 104°

Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2 = 336,049$: Calc. % : C 39.31 H 3.60 Br 47.26
Tr. : 39.35 3.45 47.36

dibromo-4,6 diméthyl-3,5 propionyl-2 anisole F — 70°

Il est préparé par action du sulfate diméthylique sur le composé précédent.

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2 = 350,076$: Calc. % : C 41.18 H 4.02 Br 45.66
Tr. : 41.55 4.03 45.27

diméthyl-3,5 propényl-2 phénol

A — Introduire 20 g de H_1AlLi en 30 minutes dans une solution de 11 g de dibromo-4,6 diméthyl-3,5 propionyl-2 phénol dans 150 cm^3 de tétrahydrofurane. Chauffer le mélange 32 heures au reflux. Décomposer l'excès d'hydrure par addition progressive de 125 cm^3 d'acétate d'éthyle.

Ensuite, couler le mélange dans ClH 2 N. Extraire à l'éther la couche aqueuse. Laver l'éther à l'eau à neutralité puis évaporer l'éther au bain-marie en présence de sulfate ferreux. On obtient 8,42 g d'une huile jaune limpide que l'on distille sous pression réduite. Cette huile par refroidissement dans le mélange acétone-neige carbonique se prend en masse. Par recristallisation du solide dans 15 cm^3 d'hexane, en refroidissement comme ci-dessus, nous obtenons 5,23 g (98,6 %) du diméthyl-3,5 propényl-2 phénol.

B — Le diméthyl-3,5 propionyl-2 phénol, traité dans les mêmes conditions, conduit aussi à ce dérivé. 10 g de cétone-phénol donne 7,68 g (84,4 %) de propényl-phénol. Ses constantes sont les suivantes :

$$E_{24} = 143-144^{\circ} \text{ F} = 69^{\circ}$$

$$n_D^{21} = 1,511 \quad d_{21} = 0,961 \quad \text{RMt} = 50,5 \quad \text{RMc} = 50,5$$

$$\text{Analyse } C_{11}H_{14}O = 162,233 : \text{Calc. } \% : \text{C } 81,50 \text{ H } 8,65$$

$$\text{Tr.} : 81,67 \quad 8,62$$

$$\text{indice d'acétyle} : \text{Calc.} : 345,8$$

$$\text{Tr.} : 342,7$$

Son spectre UV en solution dans l'éthanol, présente une forte bande K à 2530 Å ($\epsilon = 10.950$)

Spectre IR/ CH_2Cl_2

-OH 3448 cm^{-1} 1307 cm^{-1} 1170 cm^{-1}

$\text{CHR}_1 = \text{CHR}_2$ (trans) 2985 cm^{-1} 975 cm^{-1}

tétrasubstitution -1, 2, 3, 5 847 cm^{-1}

TRANSPOSITION DU FORMIATE DE MÉTA-CRÉSYLE

Nous effectuons la transposition de **FRIES** de cet ester en utilisant la méthode générale. De nombreux catalyseurs furent utilisés. Les rendements en aldéhydes-phénols ne dépassèrent jamais 5 %. Ces composés, décelés dans l'infrarouge, étaient identifiés par leurs dinitro-2,4 phényl hydrazones.

HYDROXY-2 MÉTHYL-4 BENZALDEHYDE

dinitro-2,4 phénylhydrazone $F = 268-270^{\circ}$

$$\text{Analyse } C_{14}H_{12}N_4O_5 = 316,282 : \text{Calc. } \% : \text{C } 53,16 \text{ H } 3,82 \text{ N } 17,71$$

$$\text{Tr.} : 53,15 \quad 3,84 \quad 17,91$$

HYDROXY-4 MÉTHYL-2 BENZALDEHYDE

dinitro-2,4 phénylhydrazone $F = 268-270^{\circ}$

$$\text{Analyse } C_{14}H_{12}N_4O_5 = 316,282 : \text{Calc. } \% : \text{C } 53,16 \text{ H } 3,82 \text{ N } 17,71$$

$$\text{Tr.} : 53,06 \quad 3,85 \quad 17,81$$

TRANSPOSITION DU BENZOATE DE MÉTA-CRÉSYLE

La transposition de **FRIES** du benzoate de méta-crésyle est réalisée suivant la méthode habituelle. Les isomères sont séparés par distillation sous pression réduite, l'ortho passant en tête.

20 g d'ester sont chauffés à 100° pendant 2 heures avec 27 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

MÉTHYL-3 BENZOYL-4 PHÉNOL obtenu 1,82 g (9,1 %)

(recristallisé dans l'eau bouillante)

$F : 131^{\circ}$ (Litt. : 129° (81))

Spectre IR/KBr monosubstitution 1170 cm^{-1} 1111 cm^{-1}

1026 cm^{-1} 749 cm^{-1}

700 cm^{-1}

trisubstitution -1, 2, 4

1170 cm^{-1} 1111 cm^{-1}

1070 cm^{-1} 1026 cm^{-1}

962 cm^{-1} 870 cm^{-1}

800 cm^{-1}

dinitro-2,4 phényl hydrazone F = 234-7°

Analyse $C_{20}H_{16}N_4O_5$ = 392,38 : Calc. % : C 61.22 H 4.11 N 14.27
Tr. : 61.23 4.20 14.48

MÉTHYL-3 BENZOYL-6 PHÉNOL obtenu 4,01 g (20 %)
(recristallisé dans l'alcool)

E_{10} = 175-176°

F = 63° (Litt. : 63° (81))

Spectre IR/ CH_2Cl_2 > C = 0 1626 cm-1

Spectre IR/KBr monosubstitution 1163 cm-1 1070 cm-1
1026 cm-1 772 cm-1
700 cm-1

trisubstitution -1, 2, 4

1183 cm-1 1163 cm-1
1117 cm-1 1070 cm-1
1026 cm-1 962 cm-1
870 cm-1 800 cm-1

dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 250°

Analyse $C_{20}H_{16}N_4O_5$ 392,38 : Calc. % : C 61.22 H 4.11 N 14,27
Tr. : 61,34 4.27 14,37

20 g de benzoate de méta-crésyle chauffés à 165° durant 1 heure avec 23 g de Cl_3Al ont donné 11,69 g (58,5 %) de méthyl-3 benzoyl-6 phénol ; en portant la température à 180-200°, le rendement en ortho est de 16,3 g (81,5 %).

C — RÉACTIONS D'ISOMÉRISATION DES PROPIONYLPHÉNOLS

Mode opératoire

Nous réalisons un mélange intime de cétone-phénol et de chlorure d'aluminium. Les proportions utilisées sont les suivantes :

- a) 1 mole de dérivé para et 1 1/2 mole de chlorure d'aluminium ou
- b) 1 mole de dérivé ortho et 3 moles de chlorure d'aluminium.

Le mélange est chauffé 1 heure à 180-200°. Il y a évolution d'acide chlorhydrique au cours de la réaction. Après refroidissement, on hydrolyse de la manière habituelle. On sépare les isomères ortho des dérivés para et goudrons par entraînement à la vapeur d'eau du dérivé ortho. Ce dernier, lavé à la soude à 4 %, est alors distillé sous pression réduite.

L'isomérisation des dérivés para conduit aux dérivés ortho correspondants. Les produits obtenus sont purifiés de la même façon que lors de la transposition de **FRIES**.

Nous faisons appel à la chromatographie en couche mince de silice et de sulfate de calcium pour l'analyse du distillat obtenu dans l'isomérisation des dérivés ortho.

Dans la plupart des cas, un seul corps est présent. Il est alors purifié de la manière habituelle.

Quelquefois, le chromatogramme présente deux taches. Les RF observés sont comparables à ceux obtenus à partir de substances de référence. Cela permet ainsi de préciser la nature des composés présents dans les mélanges éventuels. Les proportions relatives des deux composés sont déterminés par l'étude des bandes caractéristiques dans l'infrarouge. Toutefois les mélanges binaires sont constitués d'un corps principal et d'un autre en quantité moindre.

Le constituant principal est isolé à l'état pur afin de vérifier ses constantes physiques.

Dans un cas particulier, nous avons été amenés à bromer sur plaque une tache obtenue dans une première chromatographie, afin de différencier deux ortho ayant le même RF. Une chromatographie dans la seconde dimension sépare les deux dérivés bromés. Bien entendu, cet essai ne sera entrepris qu'après avoir relevé des bandes parasites dans le spectre infrarouge de l'ortho distillé. Nous décrivons ci-dessous notre technique générale de chromatographie.

Les produits de migration ont été identifiés par leurs dérivés bromés, leurs dinitro-2,4 phényl hydrazones, leurs spectres UV et IR, et aussi par chromatographie.

Ils ont été décrits dans la première partie, il n'est donc pas nécessaire de rappeler leurs constantes.

CHROMATOGRAPHIE

PRÉPARATION DES PLAQUES

Nous avons utilisé des plaques rectangulaires en verre de $10\text{ cm} \times 20\text{ cm}$. On répartit sur chacune d'elles, à l'aide d'un applicateur « CAMAG » une couche de $0,3\text{ mm}$ d'épaisseur d'un gel de silice G.

Ce support est obtenu en mélangeant 40 g de Kieselgel G nach stahl « Merck » avec 105 cm^3 d'eau de façon à obtenir une bouillie homogène assez fluide. Laisser sécher les plaques à l'air, puis les conserver sous cloche de verre. Elles ne sont pas activées par séchage à 100° .

DÉVELOPPEMENT DU CHROMATOGRAMME

Préparer une solution chloroformique témoin à 1 mg pour 1 cm^3 de cétone-phénol étalon et une solution chloroformique à 1 mg pour 1 cm^3 de l'échantillon à analyser. Sur une plaque de verre préparée précédemment, déposer en deux points, respectivement $0,01\text{ cm}^3$ de la solution de l'échantillon à analyser et $0,01\text{ cm}^3$ de la solution témoin.

Laisser sécher les dépôts à l'air libre. Limiter le front à 10 cm . Introduire la plaque dans une cuve de verre à couvercle rodé dans laquelle le solvant de développement, généralement du benzène, aura été introduit deux heures auparavant. Recouvrir la cuve et laisser la migration se poursuivre pendant 30 minutes environ. A la fin du développement, laisser sécher les plaques à l'air libre à la température du laboratoire.

Les plaques sont examinées sous la lumière de la lampe de **WOOD** ($3650\text{ \AA}$).

Les taches apparaissent fluorescentes sous lumière ultra-violette.

On ne devra observer, pour la substance à analyser, qu'une seule tache de même aspect et de même RF que celle donnée par la substance étalon.

BROMURATION SUR PLAQUE

On dépose sur la tache obtenue dans la première dimension $0,01\text{ cm}^3$ du mélange BrO_3K $0,2\text{ N}$ ($0,6\text{ \%}$) et BrK $0,7\text{ N}$ ($8\text{ \%}$). Laisser sécher 10 minutes.

Déposer ensuite 0,01 cm³ d'acide chlorhydrique concentré d = 1,19. Après séchage, développer en utilisant le benzène dans la seconde dimension. Examiner le nouveau chromatogramme à la lumière de **WOOD** (3650 Å). Bien entendu, nous déposons sur la plaque les substances de référence des composés supposés présents dans le mélange. Elles seront bromées dans les mêmes conditions et en même temps.

Isomérisation du propionyl-4 phénol

50 g de propionyl-4 phénol sont chauffés pendant 3 heures à 50° avec 67 g de Cl₃Al ou 100 g de TiCl₄. On n'obtient pas de propionyl-2 phénol dans ces conditions. On récupère, dans les produits de la réaction, 46 g (92 %) de propionyl-4 phénol avec Cl₃Al et 47 g (94 %) de ce même composé avec TiCl₄.

En chauffant 2 heures à 100°, en utilisant les mêmes catalyseurs, on n'obtient pas davantage de propionyl-2 phénol. La dégradation du para, est plus profonde, surtout avec TiCl₄. On obtient des goudrons.

En partant de 50 g de propionyl-4 phénol, nous récupérons 40,13 g (80,2 %) de propionyl-4 phénol avec Cl₃Al et 16,27 g (32,5 %) seulement avec Cl₄Ti.

L'élévation de la température, en utilisant le chlorure d'aluminium, élabore des mélanges ortho-para. La somme des deux isomères dépasse 85 %. Nous sommes partis de 50 g de propionyl-4 phénol, que nous avons chauffé 1 h à 165° avec 67 g de Cl₃Al. Nous obtenons :

PROPIONYL-4 PHÉNOL : 23,41 g 46,8 %

PROPIONYL-2 PHÉNOL : 19,72 g 39,4 %

Si nous portons le mélange précédent para + Cl₃Al à la température de 180-200° pendant 1 heure, nous obtenons uniquement le propionyl-2 phénol 27,67 g (55,3 %).

Isomérisation de l'acétyl-4 phénol

Nous sommes partis de 32 g d'acétyl-4 phénol que nous avons chauffé à 165° pendant 1 heure, avec 48 g Cl₃Al. Nous obtenons :

ACÉTYL-4 PHÉNOL : 10,94 g 34,1 %

ACÉTYL-2 PHÉNOL : 1,06 g 3,3 %

Isomérisation du n butyryl-4 phénol

32 g de n-butyryl-4 phénol, chauffés à 165° durant 1 heure avec 39 g de Cl₃Al ont donné :

n-BUTYRYL-4 PHÉNOL : 10,15 g 31,7 %

n-BUTYRYL-2 PHÉNOL : 10,53 g 32,9 %

Isomérisation du méthyl-2 propionyl-4 phénol

Nous sommes partis de 7,9 g de méthyl-2 propionyl-4 phénol que nous avons chauffé à 180-200° pendant 1 heure avec 10 g de Cl₃Al. Nous obtenons :

MÉTHYL-2 PROPIONYL-6 PHÉNOL : 3,38 g 42,8 %

On remarque la présence d'un goudron important -2,49 g (31,5 %) dans les produits de la réaction.

Isomérisation du diméthyl-2,3 propionyl-4 phénol

8 g du diméthyl-2,3 propionyl-4 phénol sont traités à 180-200° pendant 1 heure avec 15 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

DIMÉTHYL-2,3 PROPIONYL-6 PHÉNOL : 4,71 g 58,8 %

Isomérisation du diméthyl-2,5 propionyl-4 phénol

Nous sommes partis de 10 g de diméthyl-2,5 propionyl-4 phénol que nous avons chauffé à 180-200° pendant 1 heure avec 14 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

DIMÉTHYL-2,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL : 5,71 g 57,1 %

Isomérisation du diméthyl-2,6 propionyl-4 phénol

Nous sommes partis de 10 g de diméthyl-2,6 propionyl-4 phénol que nous avons chauffé à 180-200° pendant 1 heure avec 13 g Cl_3Al . Nous obtenons :

DIMÉTHYL-2,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL : 0,99 g 9,9 %

DIMÉTHYL-2,6 PROPIONYL-4 PHÉNOL : 2,1 g 21 %

Le para récupéré est retiré d'un goudron très important 8,46 g (84,6 %). On dissout le goudron dans de la soude à 4 %. Cette solution filtrée est acidifiée lentement avec de l'acide acétique à 6 %. Des gommages précipitent en premier. On isole ensuite le para (3,4 g) qui se présente sous la forme d'un solide jaune clair. $F = 100^\circ$.

On le purifie par chromatographie de sa solution benzénique sur alumine. On élue avec de l'acétate d'éthyle pur, puis contenant 10 % de méthanol. Le solide obtenu par évaporation du solvant est recristallisé dans le benzène. On obtient 2,1 g (21 %) de para fondant à 106°. Son spectre ultra-violet est identique à celui obtenu avec le diméthyl-2,6 propionyl-4 phénol pur.

Isomérisation du chloro-2 acétyl-4 phénol

20 g de chloro-2 acétyl-4 phénol sont chauffés à 180-200° pendant 1 heure avec 27 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

CHLORO-2 ACÉTYL-4 PHÉNOL : 1,40 g 7 %

CHLORO-2 ACÉTYL-6 PHÉNOL : 0,82 g 4,1 %

Les goudrons représentent 17,1 g (85,4 %).

Isomérisation du chloro-2 propionyl-4 phénol

Nous sommes partis de 20 g de chloro-2 propionyl-4 phénol que nous avons chauffé à 180-200° pendant 1 heure avec 29 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

CHLORO-2 PROPIONYL-4 PHÉNOL : 0,31 g 1,6 %

CHLORO-2 PROPIONYL-6 PHÉNOL : 4,69 g 23,5 %

Les goudrons représentent 9,89 g (49,5 %).

Isomérisation du para hydroxy benzal déhyde

20 g de parahydroxybenzaldéhyde sont chauffés 1 heure à 60° avec 33 g de Cl_3Al . Nous récupérons dans les produits de la réaction, 17,30 g (86,5 %) du produit mis en œuvre. Le même mélange aldéhyde-chlorure d'aluminium, chauffé 1 heure à 180-200°, conduit exclusivement à des goudrons.

Isomérisation du propionyl-2 phénol

Chauffer 20 g de propionyl-2 phénol à 180-185° pendant 1 heure avec 53 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

PROPIONYL-2 PHÉNOL : 16,64 g 83, 2%

Isomérisation du méthyl-2 propionyl-6 phénol

20 g de méthyl-2 propionyl-6 phénol sont traités à 180-185° durant 1 heure avec 48 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

MÉTHYL-2 PROPIONYL-6 PHÉNOL : 13 g 65 %

Les goudrons représentent 3,71 g (18,6 %)

Isomérisation du méthyl-3 propionyl-6 phénol

Nous sommes partis de 20 g de méthyl-3 propionyl-6 phénol que nous avons chauffé à 180-185° pendant 1 heure avec 48 g Cl_3Al . Nous récupérons :

MÉTHYL-3 PROPIONYL-6 PHÉNOL : 16,10 g 80,5 %

Isomérisation du méthyl-4 propionyl-2 phénol

20 g de méthyl-4 propionyl-2 phénol sont traités dans les mêmes conditions que ci-dessus. On récupère :

MÉTHYL-4 PROPIONYL-2 PHÉNOL : 16,68 g 83,4 %

Isomérisation du diméthyl-2,3 propionyl-6 phénol

20 g de céto-phénol sont chauffés à 180-200° pendant 1 heure avec 45 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

DIMÉTHYL-2,3 PROPIONYL-6 PHÉNOL : 14,22 g 71 %

Isomérisation du diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol

ESSAI n° 1

Chauffer 20 g de diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol à 170° pendant 1 heure et demie avec 30 g de Cl_3Al . Nous obtenons :

DIMÉTHYL-2,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL : 15,73 g 78,7 %

DIMÉTHYL-3,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL : 0,86 g 4,3 %

Le goudron représente 1,27 g (6,4 %).

Le distillat ($E_{11} = 128-156^\circ$) se solidifie en refroidissant. Par recristallisation dans de l'hexane normal, on isole 14,87 g de diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol

Les eaux-mères sont évaporées au bain de sable. L'examen du chromatogramme du résidu montre la présence de diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol (RF 0,45) et de diméthyl-3,4 propionyl-6 phénol (RF 0,32).

L'étude dans l'infrarouge de la bande à 1099 cm^{-1} , bande appartenant au diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol, indique que le résidu contient 50 % de chacun des deux isomères, soit 0,86 g.

Le rendement global en diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol est obtenu en additionnant le poids des cristaux effectivement isolés — 14,87 g à celui estimé dans l'IR, 0,86 g, ce qui représente au total 15,73 g.

ESSAI N° 2

20 g de diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol sont mélangés intimement avec 49 g de Cl_3Al . Chauffer doucement le mélange vers 80° . A cette température supérieure à celle de la fusion de la cétone-phénol ($F = 54^\circ$) se produit une évolution abondante d'acide chlorhydrique. Chauffer ensuite le complexe 1 heure à $180-200^\circ$. La réaction est exothermique. La température intérieure est montée à 215° , tandis que celle du bain de paraffine était constamment maintenue à $180-200^\circ$. Le produit brut, résultant de l'hydrolyse, lavé à l'eau à neutralité, est distillé sous pression réduite. On obtient un liquide jaune clair $E_{12} = 128-150^\circ$. Cette huile, lavée à la soude à 4° , est à nouveau distillée sous pression réduite $-E_{12} = 130-136^\circ$. C'est le mélange des orthohydroxycétones, qui représente 10 g.

Un examen préliminaire du distillat, dans l'infrarouge (7° , CH_2Cl_2) présente des bandes que nous pouvons attribuer aux ortho propionyl phénols suivants :

diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol 1190 cm^{-1} 1100 cm^{-1}
 diméthyl-3,4 propionyl-6 phénol 1190 cm^{-1} 943 cm^{-1}
 méthyl-3 propionyl-6 phénol 1136 cm^{-1}

Nous avons préparé une dinitro-2,4 phénylhydrazone sur le distillat. Ce dérivé brut fond à 216° . Deux recristallisations dans le mélange alcool-acétate d'éthyle conduisent à un point de fusion de 220° . Nous avons fait une chromatographie en couche mince de silice et de sulfate de calcium, à chaque stade de la purification, sur les cristaux et sur les eaux-mères. Le solvant de développement employé était le benzène. Un mélange des trois dinitro-2,4 phényl hydrazones pures des composés envisagés est chromatographié en même temps. Nous obtenons deux taches puisque deux produits ont le même RF.

2,4-DNPH de :	Tache n° 1	Tache n° 2
diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol $F = 230-2^\circ$	RF 0,62	
diméthyl-3,4 propionyl-6 phénol $F = 213-4^\circ$		RF 0,52
méthyl-3 propionyl-6 phénol $F = 204^\circ$		RF 0,56

Le **DIMÉTHYL-2,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL** est isolé partiellement à l'état cristallisé (1,39 g) par traitement de l'huile dans de l'hexane normal. Le spectre IR de ce produit est conforme à celui d'un échantillon de référence. Le taux de ce cétophénol est déterminé par examen du distillat dans l'infrarouge (bande à 1100 cm^{-1}) Il représente 50% de l'huile distillée. (50% de la cétone mise en œuvre) soit un rendement de 25% .

On effectue une chromatographie du distillat suivant le mode opératoire général. Un mélange des trois propionyl phénols purs des composés envisagés est chromatographié en même temps. Nous obtenons deux tâches puisque deux produits ont le même RF.

	Tache n° 1	Tache n° 2
diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol	RF 0,45 coloration rouge brique caracté- ritique	
diméthyl-3,4 propionyl-6 phénol		RF 0,32
méthyl-3 propionyl-6 phénol		RF 0,31

On bromé ensuite la tache de RF 0,32 au moyen du mélange de bromure-bromate. On effectue une chromatographie dans la deuxième dimension. Parallèlement, sur la même plaque, un mélange de diméthyl-3,4 propionyl-6 phénol et de méthyl-3 propionyl-6 phénol est bromé et chromatographié dans les mêmes conditions. L'examen du second chromatogramme montre la présence des deux cétophénols ortho dans le distillat.

bromo-2 diméthyl-3,4 propionyl-6 phénol RF 0,37
dibromo-2,4 méthyl-3 propionyl-6 phénol RF 0,48
distillat bromé

RF 0,37 et RF 0,47

On prépare le dérivé bromé sur le distillat. L'estimation des proportions relatives des deux propionyl phénols est réalisée par examen de l'analyse élémentaire de ce dérivé bromé. On compare ces résultats aux pourcentages des divers éléments contenus dans les dérivés bromés des propionyls phénols purs.

	bromo-2 diméthyl-3,4 propionyl-6 phénol	F = 124-125°
Analyse :	Calc. % : C 51.38 H 5.09 Br 31.07	
	dibromo-2,4 méthyl-3 propionyl-6 phénol	F = 105°
Analyse :	Calc. % : C 37.29 H 3.13 Br 49.60	
	distillat bromé	F = 103°
Analyse :	Tr. % : C 48.49 H 4.58 Br 34.60	

On déduit, de l'examen de ce tableau, les teneurs respectives des cétones-phénols ortho contenus dans le distillat.

	Diméthyl-3,4 Propionyl-6 phénol %	méthyl-3 Propionyl-6 phénol %
par le dosage du C	79.5	20.5
par le dosage du Br	81	19
moyenne	80	20

En ramenant ces résultats à la cétone-phénol mise en œuvre, nous obtenons :

DIMÉTHYL-3,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL : = 20 %

$$\frac{50 \times 50 \times 80}{100 \times 100} = 20$$

MÉTHYL-3 PROPIONYL-6 PHÉNOL : = 5 %

$$\frac{50 \times 50 \times 20}{100 \times 100} = 5$$

Isomérisation du diméthyl-3,4 propionyl-6 phénol

20 g de diméthyl-3,4 propionyl-6 phénol sont chauffés à 180-200° pendant 1 heure avec 47 g Cl₃Al. Nous obtenons :

DIMÉTHYL-3,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL : 16,49 g 82,5 %

Isomérisation du diméthyl-3,5 propionyl-2 phénol

20 g de diméthyl-3,5 propionyl-2 phénol sont chauffés à 180-200° pendant 1 heure avec 44 g de Cl₃Al. Nous obtenons :

DIMÉTHYL-3,4 PROPIONYL-6 PHÉNOL : 17 g 85 %

RÉSUMÉ et CONCLUSION

Nous avons apporté une certaine contribution à la connaissance de la transposition de **FRIES**. Nous avons montré, en particulier, la migration intermoléculaire du groupement acyle, tant dans les esters phénoliques que dans les cétones phénols para.

Nous avons effectué la transposition de **FRIES** de certains esters propioniques en présence de méta-crésol, comme accepteur de groupe acyle. On isole dans ces conditions le méthyl-3 propionyl-6 phénol à côté de la cétone-phénol ortho attendue. Le rendement de ces réactions est compris entre 80 et 90 %.

La mobilité du groupe acyle dans les composés para est grande. Chauffés en présence de chlorure d'aluminium, les dérivés para s'isomérisent en ortho. Quand on ajoute du méta-crésol dans le milieu d'isomérisation, nous obtenons les deux dérivés ortho. Le taux de ces isomérisations étant de l'ordre de 80 à 90 %. Ces isomérisations du para en ortho nous permettent d'expliquer dans certains cas l'abondance du dérivé ortho obtenu, notamment à température plus élevée.

Les dérivés ortho sont les plus stables.

Dans la série des xylénols, un groupe méthyle peut migrer également. Au cours de notre travail, il s'est révélé que dans ce groupe de composés, les diméthyl ortho propionyl phénols les plus stables sont ceux qui portent les deux $-CH_3$ en ortho l'un par rapport à l'autre.

Nous avons étudié l'effet directeur des catalyseurs. Le tétrachlorure de titane favorise la formation des dérivés ortho. Ce phénomène semble être encore plus accentué dans l'emploi du chlorure stannique.

Nous avons vérifié l'influence des substituants Cl et CH_3 présents sur le noyau benzénique dans la transposition de **FRIES**. Leur importance est capitale. Suivant les positions occupées par ces substituants par rapport au groupement $-OH$, nous obtenons préférentiellement les dérivés para ou ortho.

Les dérivés para sont obtenus dans la transposition de **FRIES** avec de bons rendements :

Quand les esters sont traités avec Cl_3Al à 50° durant des temps supérieurs à 10 heures.

Les dérivés ortho sont aisément obtenus avec Cl_3Al en 10 minutes à 200° . Le $TiCl_4$ permet de travailler entre 50 et 100° et conduit à des rendements pouvant dépasser 90 %.

L'étude des spectres UV et IR des cétones-phénols a été mise à profit pour la détermination de la constitution des produits obtenus. L'examen des solubilités de ces composés permet de différencier les dérivés ortho des para.

Nous avons utilisé abondamment la chromatographie en couche mince de silice et de sulfate de calcium pour la résolution analytique des mélanges d'ortho.

Un certain nombre de produits nouveaux ont été préparés.

Nous avons complété d'abord les séries des cétones-phénols qu'il était possible d'obtenir dans la transposition de **FRIES** des propionates des monochloro-phénols et des xylénols.

La préparation des dérivés caractéristiques nous a permis d'élaborer des substances nouvelles : dérivés bromés, dinitro-2,4 phényl hydrazones.

Nous avons étudié aussi l'action des hydrures métalliques sur le groupement $> C = O$ de certains cétophénols et de leurs méthyléthers.

L'application de la transposition de **FRIES** aux esters formiques donne des résultats de peu d'intérêt préparatif. Elle permet cependant d'obtenir de petites quantités d'aldéhydes-phénols, obtenus probablement pour la première fois par cette voie.

Nous donnons ci-après la liste d'un certain nombre de produits qui semblent être nouveaux et qui furent préparés et décrits au cours de ce travail.

Esters

propionate de diméthyl-2,3 phényle.

propionate de brome-4 diméthyl-3,5 phényle.

cétones-phénols

chloro-2 propionyl-6 phénol.

chloro-3 propionyl-4 phénol.

diméthyl-2,3 propionyl-4 phénol.

diméthyl-2,3 propionyl-6 phénol.

dibromo-2,6 acétyl-4 phénol.

dibromo-2,6 n-butyryl-4 phénol.

bromo-6 chloro-2 acétyl-4 phénol.

bromo-4 chloro-2 propionyl-6 phénol.

bromo-6 chloro-2 propionyl-4 phénol.

bromo-6 chloro-4 propionyl-2 phénol.

bromo-4 méthyl-2 propionyl-6 phénol.

bromo-6 méthyl-2 propionyl-4 phénol.

bromo-6 méthyl-4 propionyl-2 phénol.

dibromo-4,6 propionyl-2 phénol.

dibromo-2,6 propionyl-4 phénol.

bromo-4 diméthyl-2,3 propionyl-6 phénol.

bromo-6 diméthyl-2,3 propionyl-4 phénol.

bromo-6 diméthyl-2,5 propionyl-4 phénol.

bromo-2 diméthyl-3,4 propionyl-6 phénol.

bromo-4 diméthyl-3,5 propionyl-2 phénol.

dibromo-2,4 chloro-3 propionyl-6 phénol.

dibromo-2,6 chloro-3 propionyl-4 phénol.

diméthyl-2,4 propionyl-6 anisole.
diméthyl-2,6 propionyl-4 anisole.
dibromo-4,6 diméthyl-3,5 propionyl-2 anisole,
dibromo-2,4 méthyl-3 propionyl-6 phénol.
dibromo-2,6 méthyl-3 propionyl-4 phénol.
dibromo-4,6 diméthyl-3,5 propionyl-2 phénol.

Dinitro-2,4 phényl hydrazones des composés

propionyl-4 anisole.
chloro-2 propionyl-6 phénol.
chloro-4 propionyl-2 phénol.
chloro-2 acétyl-4 phénol.
méthyl-2 propionyl-6 phénol.
méthyl-3 propionyl-6 phénol.
méthyl-3 propionyl-4 phénol.
méthyl-4 propionyl-2 phénol.
diméthyl-2,3 acétyl-4 phénol.
diméthyl-2,3 acétyl-6 phénol.
diméthyl-2,3 propionyl-4 phénol.
diméthyl-2,3 propionyl-6 phénol.
diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol.
diméthyl-2,5 propionyl-4 phénol.
diméthyl-2,6 propionyl-4 phénol.
diméthyl-2,4 propionyl-6 anisole.
diméthyl-2,6 propionyl-4 anisole.
diméthyl-3,5 propionyl-2 anisole.

Alcools secondaires

diméthyl-2,4 (hydroxy 1 propyl)-6 anisole.
diméthyl-3,5 (hydroxy 1 propyl)-2 anisole.

Phénol

diméthyl-3,5 propényl-2 phénol.

BIBLIOGRAPHIE

1. FRIES et FINCK, Ber. 1908, 41, 4271.
2. BALTZLY et PHILLIPS, J. Amer. Chem. Soc. 1948, 70, 4191.
3. HAUSER et MAN, J. Org. Chem. 1952, 17, 390.
4. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta. 1927, 10, 392.
5. BALLIO et ALMIRANTE, Ricerca Sci. 1951, 21, 85. Chem. Abstr. 1952, 46, 464.
6. SKRAUP et POLLER, Ber. 1924, 57, 2033.
7. WHELAND, Advanced Organic Chemistry - Wiley - 1960 p. 644.
8. ALEXANDER SHONBERG et AKILA MUSTAFA, J. Chem. Soc. 1943 p. 79.
9. YOSHIRO OGATA, RYOZO KOMETANI et RYOHEI ODA, Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 1943, 22, 828. Chem. Abstr. 1949, 43, 7924.
10. DEWAR, Electronic theory of organic chemistry Clarendon-Press Oxford 1949.
11. SANDULESCO et GIRARD, Bull. Soc. Chim. 1930, p. 1300.
12. TORRES et AMARGOS, Anales Soc. espan. fis. quim. 1933, 21, 37. Chem. Abstr. 1933, 27, 1624.
13. BLATT, Chem. Rev. 1940, 27, 429, Organic Reactions 1942, 1, 342.
14. THOMAS, Anhydrous Aluminium Chlorid in Organic Chemistry American Chemical Society Monograph Series n° 87, p. 696. Reinhold Publishing Corporation, New-York 1941.
15. CULLINANE, LLOYD et TUDBALL, J. Chem. Soc. 1954 p. 3894.
16. DAVIES, CREA, NORRIS et RAMAGE J. Chem. Soc. 1950 p. 3211.
17. DANN et MYLIUS, Ann. 1954, 587, 13.
18. GARDNER, J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, 4674.
19. KOBZA, J. Org. Chem. 1962, 27, 2293.
20. TAUB, KUO, SLATES et WENDLER, Tétrahedron 1963, 19, n° 1, p. 1.
21. ANDERSON et REESE, J. Chem. Soc. 1963 p. 1781.
22. MATHIEU et ALLAIS - Cahiers de Synthèse Organique, Masson 1958 p. 183, volume 4.
23. ROSENMUND et SCHNURR, Ann. 1928, 460, 56.
24. NIEDERL, SICONOLFI, BLOOM et VAN METER J. Amer. Chem. Soc. 1948, 70, 508.
NIEDERL, et WEISS, J. Amer. Chem. Soc. 1948, 70, 2894.
WEISS et NIEDERL J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 2647.
25. TOPCHIEV, ZAVGORODNII et PAUSHKIN, Boron fluoride and its compounds as catalyst in organic chemistry Pergamon Press 1959.
26. SZEKERES et KARSAY, Gazz. Chim. ital. 1947, 77, 471. Chem. Abstr. 1948, 42, 3356.
27. AUWERS et MAUSS, Ann. 1928, 460, 240.
28. BALTZLY et BASS, J. Amer. Chem. Soc. 1933, 55, 4292.
29. FARINHOLT, HARDEN et TWISS, J. Amer. Chem. Soc. 1933, 55, 3383.
30. SZELL et BAJUSZ, Acta. Univ. Szegediensis, Acta Phys. et Chem. IN.S.I. 1956, 2, 137. Chem. Abstr. 1957, 51, 16, 346.
31. d'ANS et ZIMMER Ber. 1952, 85, 585.
32. KRAUSZ et MARTIN, C.R. Acad. Sc. 1963, 256, 5594.
33. KRAUSZ et MARTIN, C.R. Acad. Sc. 1963, 257, 693.
34. F. FIESER et M. FIESER, Advanced organic Chemistry Reinhold Publishing Corporation 1961, p. 762.

35. AUWERS, BUNDESMANN et WIENERS Ann. 1926, 447, 162.
AUWERS et JANSEN, Ann. 1930, 483, 44.
36. BADDELEY, J. Chem. Soc. 1943, p. 273.
J. Chem. Soc. 1944, p. 232.
J. Chem. Soc. 1950, p. 994.
37. MOLHO, BRUN, CARBONNIER, Bull. Soc. Chim. 1962 p. 1745.
38. BALTZLY, IDE et PHILLIPS, J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, 2522.
39. SHRINER, FUSON et CURTIN, the systematic identification of organic compounds - Wiley - 1956.
40. CROSS, Introduction to Practical infra-red spectroscopy Butterworths 1960.
41. DOUB, VANDENBELT, J. Amer. Chem. Soc. 1947, 69, 2714. J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 2414.
42. VANDENBELT, HENRICH et BASH, Science 1951, 114, 576.
43. COOK et LOUDON Quart. Reviews, 1951, 5, 99.
COOK, GIBB, RAPHAEL et SOMERVILLE, J. Chem. Soc. 1951 p. 503.
44. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 2855.
45. GATES et TSCHUDI, J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 1380.
46. AUWERS et BORSCHE, Ber. 1915, 48, 1725. Ann. 422, 174.
47. VOGEL, Practical Organic Chemistry-Longmans 1959 p. 676.
48. AUGER, C.R. Acad. Sc. 1904, 139, 799.
49. DUTTON, BRIGGS, BROWN et POWELL, Can. J. Chem. 1953 31, 837.
50. JEREMIAH, FREEMAN et HAWTHORNE, J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 3366.
51. EDKINS et LINNELL, Quart. J. Pharm. pharmacol. 1936, 9, 203.
52. AUWERS et POTZ, Ann. 1938, 535, 223.
53. DANA JOHNSON, J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 2720. J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 5888.
54. AUWERS, Ann. 1915, 408, 245.
55. BALDINUS et ROTHBERG, Analytical Chemistry 1962 p. 924.
56. CHIRONIS, ENTRIKIN, semi-micro qualitative organic analysis 2^e édition Interscience 1957.
57. CULLINANE et EDWARDS, J. Chem. Soc. 1958, p. 1311.
58. PREY et PIEH, Monatsch, 1949, 80, 790.
59. WANZONEK, NAGLER et CARLSON, J. Amer. Chem. Soc. 1954, 76, 1080.
60. NUMMY et TARBELL. J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 1500.
61. BAKER, FLOYD, OMIE, POPE, WEAVING et WILD, J. Chem. Soc. 1956 p. 2010.
62. KOICHI NAKAZAWA, SHIN MATSUURA et KOSUKE KUSUDA, J. Pharm. Soc. Japan 1954, 74, 495. Chem. Abstr. 1955, 49, 8182.
63. COULTHARD, MARSHALL et PYMAN J. Chem. Soc. 1930 p. 280.
64. BERI, GAKHAR et RAO, Proc. Indian. Acad. Soc. 1951, 33 A, 88. Chem. Abstr. 1951, 45, 7470.
65. AUWERS et WITTIG, Ber. 1924, 57 B, 1270.
66. MIQUEL, MULLER et BUU-HOI, Bull. Soc. Chim. 1956, p. 633.
67. KUSKOV et YUR'EVA, Doklady Akad. Nauk. SSSR 1956, 109, 319. Chem. Abstr. 1957, 51, 2665.
68. CHEN et TSAI, J. Taiwan Pharm. Assoc. 1952, 4, 42. Chem. Abstr. 1955, 49, 5374.
69. BUU-HOI, XUONG et LAVIT, J. Chem. Soc. 1954 p. 1034.

70. SEN et TIWARI, J. Indian. Chem. Soc. 1952, 29, 357. Chem. Abstr. 1953, 47, 9941.
J. Indian Chem. Soc. 1952, 29, 419. Chem. Abstr. 1954, 48, 3923.
71. KINDLER et OELSCHLAGER, Ber. 1954, 87, 194.
72. SIGGIA, Quantitative Organic Analysis via functional groups. Wiley. 2^e édition 1954 p, 187.
73. SMITH et OPIE, J. Org. Chem. 1941, 6, 427.
74. VENE, KERFANTO et RAPHALEN, Bull. Soc. Chim. 1963, p. 1815.
75. FLYNN et ROBERTSON, J. Chem. Soc. 1936 p. 215.
76. WILDS et NELSON, J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 5360.
77. MARWELL, LOGAN, FRIEDMAN et LEDEEN J. Amer. Chem. Soc. 1954, 76, 1922.
78. TIWARI et TEWARI, J. Indian Chem. Soc. 1954, 31, 76. Chem. Abstr. 1954, 48, 12363.
79. ADAMS et GROSS, J. Amer. Chem. Soc. 1942, 64, 1786.
80. DAY et TAGGART, Ind. Eng. Chem. 1928, 20, 545.
SPRUNG Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1941, 13, 35.
81. COX, J. Amer. Chem. Soc. 1927, 49, 1029.
82. THE MERCK INDEX, 7^e édition 1960, p. 545.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

" Méthodes modernes d'analyse fonctionnelle en chimie organique "

Vu et approuvé :

Paris, le 16 Mars 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

IMPRIMÉ EN FRANCE
DÉPOT LÉGAL IMP. 18165-06-64

